N° d'ordre : 109

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CHANTAL GARRIGOU-LAGRANGE

1re thèse : Etude comparée des dérivés paradisubstitués du benzène par spectroscopie infrarouge.

2e thèse : Propositions données par la Faculté.

SOUTENUES LE 15 MAI 1962 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.	BRUS, Doyen	*Président*
	ROUSSET, Professeur	*Examinateurs*
	CALAS, Professeur	
	LECOMTE, Membre de l'Institut, Directeur de recherches au C.N.R.S.	
Mlle	JOSIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris	

IMPRIMERIE SAMIE
21-23, rue Teulère - BORDEAUX
1962

N° d'ordre : 109

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CHANTAL GARRIGOU-LAGRANGE

1re thèse : Etude comparée des dérivés paradisubstitués du benzène par spectroscopie infrarouge.

2e thèse : Propositions données par la Faculté.

SOUTENUES LE 15 MAI 1962 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

MM. BRUS, Doyen	*Président*
ROUSSET, Professeur	*Examinateurs*
CALAS, Professeur	
LECOMTE, Membre de l'Institut, Directeur de recherches au C.N.R.S.	
Mlle JOSIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris....	

IMPRIMERIE SAMIE
21-23, rue Teulère - BORDEAUX
1962

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM. :

Doyen	BRUS.	
Doyens honoraires	CHAINE.	
	MERCIER.	
Professeurs honoraires	DAURE	Recteur de l'Académie de Caen.
	CHAINE.	
	KASTLER	Professeur à la Sorbonne.
	QUELET	Professeur à la Sorbonne.
	PISOT	Professeur à la Sorbonne.
	Mlle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne.
Professeurs	MERCIER	Radioélectricité.
	DANGEARD	Botanique.
	GENEVOIX	Chimie biologique et Physiologie végétale.
	MILLOUX	Calcul infinitésimal.
	CAU	Physique expérimentale.
	BRUS	Chimie.
	AVEL	Zoologie et Physiologie animale.
	ROUSSET	Physique générale.
	ROGER	Mécanique rationnelle.
	WEILL	Anatomie comparée et Embryogénie.
	DUFRESNOY	Mathématiques générales.
	LAFON	Physiologie générale.
	BOUNHIOL	Biologie animale.
	SERVANT	Physique.
	CALAS	Chimie organique.
	GAY	Minéralogie.
	LAMARE	Géologie.
	PACAULT	Chimie physique.
	SCHOELLER	Géologie.
	DAVID	Biologie végétale.
	COLMEZ	Méthodes Mathématiques de la Physique.
	CAMBAR	Biologie animale.
	VIGNEAUX	Géologie.
	PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
	ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
	RIBEREAU-GAYON	Œnologie et Chimie agricole.
	RISS	Mathématiques (détaché à l'Institut Français au Maroc).
	GUIZONNIER	Physique.
	HAGET	Zoologie expérimentale.
	SEMIROT	Astronomie.
	CHASTEL	Physique nucléaire.
	HAGENMULLER	Chimie minérale.
	ALLARD	Chimie.
	CREAC'H	Biologie animale S.P.C.N.
	LOUDETTE	Mécanique physique.
	PATY	Chimie.

Professeurs	SECHET	Botanique.
	HOARAU	Chimie physique.
	BORDES	Anthropologie et Préhistoire.
	LAFARGUE	Physique (C.S.U. de Pau).
	LALANDE	Chimie appliquée.
	ENNOUCHI	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
	Mme GAYRAL	Botanique (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc).
	MAURET	Chimie organique (C.S.U. de Pau).
	EYME	Botanique.
	CASADEVALL	Chimie (C.S.U. de Pau).
	VALENTIN	Physique.
	FRAINNET	Chimie organique.
	RUAMPS	Physique électronique.
	DESCHAMPS	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
	PISTOULET	Physique (C.S.U. de Pau).
	MARCHAND	Chimie.
	Mme TISON	Calcul des probabilités.
Maître de conférences honoraire	DE PUYMALY.	
Maîtres de conférences	SOURISSEAU	Chimie M.P.C.-S.P.C.N.
	BLONDEL	Mathématiques M.P.C.
	CLASTRE	Cristallographie physique.
	LEMANCEAU	Chimie.
	PEREZ Y JORBA	Physique théorique.
	GOTTIS	Géologie approfondie.
	JOUSSOT-DUBIEN	Chimie M.P.C.-S.P.C.N.
	Mlle FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences de Rabat).
	LUBET	Zoologie (détaché Institut des Hautes Etudes de Tunis).
	BAGANAS	Mathématiques.
	Mlle LAFFITTE	Physique M.G.P.
	LOCHET	Physique.
	ROCH	Physique.
	VALADE	Chimie organique.
	VINDT	Biologie végétale.
	RÉGNIER	Mathématiques.
	PETIT	Physique corpusculaire.
	BARAUD	Chimie biologique.
	BOTHOREL	Chimie.
	CARDO	Psychophysiologie.
	BERTHE	Mathématiques (C.S.U. de Pau).
	CLIN	Géologie.
	BONNEVAY	Physique théorique.
	SIMONOFF	Chimie physique.
	CHARRU	Physique M.P.C.
	N	Mathématiques.
Secrétaire principal	ARTIGUELONG.	

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE

C'est à M^lle Josien, professeur à la Faculté des Sciences de Paris, que je suis redevable de mon initiation à la Recherche Scientifique et de toutes les joies que cette activité m'a procurées. Elle m'a indiqué le sujet de cette thèse et a dirigé mes efforts. Qu'elle veuille bien croire à ma profonde gratitude.

J'exprimerai mes bien vifs remerciements à M. Lecomte, membre de l'Institut, directeur de recherches au C.N.R.S., qui a fait œuvre de pionnier en Spectrométrie infrarouge. Après m'avoir fait bénéficier de ses conseils, il a consenti à se déplacer pour venir juger ce travail.

Qu'il me soit permis d'associer dans les mêmes sentiments M. le Doyen Brus, qui a bien voulu présider mon jury, et les professeurs qui ont accepté d'en faire partie, MM. Rousset et Calas. A tous les trois, je dois un merci tout particulier pour la sollicitude qu'ils m'ont toujours réservée.

Ma plus vive reconnaissance va à tous ceux qui m'ont aidée au cours de ce travail. En premier lieu, je citerai M^lle J.-M. Lebas, chargée de recherches au C.N.R.S. qui, après m'avoir initiée à l'interprétation des spectres des dérivés benzéniques, a toujours été pour moi un guide éclairé, ainsi que M^lles M.-T. Forel et N. Claverie, et M. J. Lascombe qui, au cours de nombreuses discussions, m'ont fait profiter de leur expérience personnelle. J'engloberai dans la même pensée amicale les excellents camarades du Laboratoire qui m'ont toujours apporté le secours dont j'ai pu avoir besoin, en particulier M^mes Dubien, Gémin et Valade, M^lles Escalié, Garrigou-Lagrange et Sourisseau.

Je ne saurai oublier le professeur Fuson, retourné à Fisk University, M. Deschamps, actuellement doyen de la Faculté des Sciences de Rabat, MM. Sourisseau, Lemanceau et Valade, Maîtres de conférences à Bordeaux, et M. Bratoz, du C.N.R.S., qui m'ont apporté une aide efficace dans des domaines variés.

Que MM. Lumbroso, Sandorfy, Colli qui m'ont procuré divers produits, soient spécialement remerciés. Enfin, que MM. Pacault et Allard, qui ont été mes professeurs, trouvent ici le témoignage de mon respect.

INTRODUCTION

Dans chaque vibration fondamentale, tous les atomes d'une molécule sont affectés. Cependant, pour certaines, la majeure partie de l'énergie mécanique est localisée dans un groupe d'atomes particulier. Dans ce cas, on a pu légitimement considérer ce qu'on a appelé des « fréquences de groupes », caractéristiques de ces vibrateurs. La fréquence et l'intensité des vibrations de valence d'un certain nombre de groupements, OH, CO, NH, etc., sont ainsi apparues en relation étroite avec le comportement chimique des molécules hydroxylées, carbonylées ou aminées...

C'est dans le cadre général d'études concernant la signification des petites variations de fréquences de groupe [33, 55, 56, 57] qu'ont été entreprises des recherches portant sur les fréquences de valence $\nu_{CH\ aromatique}$ des dérivés du benzène [60, 61, 85, 87, 88]. Très vite, la nécessité d'une étude vibratoire plus complète des molécules est apparue.

L'analyse des dérivés paradisubstitués du benzène a semblé particulièrement intéressante : les composés $p.C_6H_4X_2$ ont une symétrie élevée ; on pouvait donc espérer, en comparant les spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman, arriver à des attributions plus sûres, susceptibles d'être étendues ensuite aux spectres des composés $p.C_6H_4XY$ et éventuellement à ceux des quinones étudiées par Deschamps [24].

Le présent travail est la suite des publications que nous avons faites sur une trentaine de dérivés paradisubstitués du benzène dans les régions 670-1600 cm^{-1} [39, 41] et 3000-3200 cm^{-1} [39, 87].

La bibliographie donnée dans ces articles [3, 5, 6, 8, 9, 17, 19, 21, 22, 23, 28, 29, 30, 37, 39, 48, 49, 51, 54, 60, 61, 73, 74, 75, 81, 82, 85, 86, 90, 91, 93, 100, 103, 107, 108, 110, 111, 112, 113, 114, 124, 126, 129, 130, 132, 134, 135, 142, 150] s'est enrichie depuis de quelques recherches d'ensemble.

Dans un but de détermination analytique, Katritzky et ses collaborateurs ont étudié de nombreux dérivés paradisubstitués du benzène [69, 71], Shrewsbury [125] une douzaine de phénols substitués en para. En 1960, dans des rapports de la « Wright Air Department Division », Jakobsen [52] analyse les spectres des phénols substitués en para entre 1600 et 280 cm^{-1} et cherche à établir des relations entre les fréquences attribuables à une même vibration et certaines propriétés physicochimiques de la molécule, Wilcox et coll. [143] tentent des relations du même genre dans le cas de toluènes substitués en para.

Un calcul théorique de vibrations a été tenté sur le *p*.dideutériobenzène [1,14], le *p*.difluorobenzène [127], des *p*.dihalogénobenzènes [121], des *p*.nitranilines [11], un composé $p.C_6H_4X_2$ où X représente un substituant fictif de masse égale à 20 [2].

Enfin, Varsanyi [136, 137, 138] a analysé la structure fine des spectres ultraviolets de quelques dihalogénobenzènes, mais ses attributions ne nous semblent pas cohérentes d'un composé à l'autre.

Cette revue bibliographique montre qu'aucune étude d'ensemble, à part celles publiées au laboratoire [39, 85] n'a été faite sur les vibrations de valence $\nu_{CH\ aromatique}$.

Dans ce mémoire, nous nous sommes proposée d'étendre et d'approfondir l'analyse des dérivés paradisubstitués du benzène afin de déterminer l'influence de l'électronégativité des substituants sur les variations de fréquence des bandes attribuées à une même vibration. En vue de faciliter les comparaisons, l'électronégativité n'apparaissant pas une propriété additive [39], nous avons groupé les corps possédant un substituant commun : par exemple, la famille des toluènes, des chlorobenzènes substitués en para, etc... Cette méthode nous a entraînée à considérer un grand nombre de corps. La liste en est donnée par un tableau à double entrée (tableau I).

Tous les composés ont été étudiés dans l'intervalle 670-3600 cm^{-1} ; la moitié environ entre 400 et 700 cm^{-1}.

Nous exposerons tout d'abord brièvement la théorie des vibrations des dérivés paradisubstitués du benzène ; puis, dans une deuxième partie, nous donnerons nos résultats expérimentaux ; nous discuterons ensuite les attributions que nous proposons, et enfin, dans une quatrième partie, nous essaierons de relier avec les propriétés des molécules les fréquences attribuées à une même vibration.

TABLEAU I

Liste des composés p.C_6H_4XY étudiés.

Y \ X	CH_3	NO_2	Cl	Br	I	F	OCH_3	$COOCH_3$	$COCH_3$	CN	NH_2	OH	CHO	D	CH_2Cl	CH_2Br	OC_2H_5	SCH_3
CH_3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15					
NO_2	2	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	28		30	31		
Cl	3	17	35	36	37		38	39	40	41	42	43						
Br	4	18	36	47	48	49	50	51	52	53	54	55		58			59	
I	5	19	37	48	61		62	63	64		65	66						
F	6	20		49			68	69	70	71	72							
OCH_3	7	21	38	50	62	68	74	75		76	77	78	80					
$COOCH_3$	8	22	39	51	63	69	75	81			82	83						
$COCH_3$	9	23	40	52	64	70			85		86							
CN	10	24	41	53		71	76			87	88	89						
NH_2	11	25	42	54	65	72	77	82	86	88		90						
OH	12	26	43	55	66		78	83		89	90	95	96					
COCl	13	27	44	56			79											
SH	14		45	57	67													
CHO	15	28					80					96						
$CO_2C_2H_5$		29				73					91							
D				58										98				
CH_2Cl		30													99			
CH_2Br		31														100		
CH_2CN		32	46															
$CHBr_2$		33																
OC_2H_5				59													101	
SCH_3																		102
$COCH_2Br$				60														
$COCH_2Cl$											92							
CH_3CONH													97					
$CONH_2$		34																
ONa								84										
COC_2H_5											93							
AsO_3H_2											94							

PREMIERE PARTIE

THÉORIE

La mécanique classique permet d'établir qu'une molécule composée de n atomes est animée d'un mouvement oscillatoire qui est la somme géométrique de $3n - 6$ oscillations fondamentales. Les composés paradisubstitués du benzène $p.C_6H_4XY$, si les deux substituants X et Y sont considérés comme ponctuels, possèdent donc 30 vibrations fondamentales.

Si X et Y sont des groupements polyatomiques, nous admettrons qu'on peut distinguer les vibrations affectant principalement le noyau benzénique de celles qui sont caractéristiques des substituants ; par comparaison avec les composés pour lesquels X et Y sont monoatomiques, nous considérerons cependant en même temps que le noyau benzénique le premier atome du groupement substituant.

Si l'on suppose que la masse du substituant est concentrée sur l'axe de la molécule, — ce n'est pas le cas des substituants OCH_3, OC_2H_5, $COCH_3$, etc... — les dérivés paradisubstitués du benzène se séparent en deux catégories de symétrie différente D_{2h} ou C_{2v} selon que X est identique ou non à Y, les premiers seuls possédant un centre de symétrie.

Les tableaux II et III résument [41] pour ces deux classes de symétrie le nombre de vibrations appartenant à chaque mode de symétrie et leur activité en spectroscopies Raman et infrarouge.

TABLEAU II

Dénombrement des vibrations des dérivés $p.C_6H_4X_2$. - Symétrie D_{2h}. - La direction des axes C_2^x et C_2^y est celle indiquée dans les figures 1 et 2, le troisième axe C_2^z leur étant perpendiculaire.

Mode	Eléments principaux			Degrés de liberté		Mouvements d'ensemble	Nombre de vibrations	Activité	
	C_2^z	C_2^x	σ_z	ϖ_z 2 familles	α_x 2 familles			Raman	I.R.
A_g	s	s	s	2	1		6	P	i
A_u	s	s	a	1	0		2	i	i
B_{1g}	s	a	s	2	1	R_z	5	Dp	i
B_{1u}	s	a	a	1	1	T_z	3	i	M_z
B_{2g}	a	s	a	1	0	R_x	1	Dp	i
B_{2u}	a	s	s	2	1	T_x	5	i	M_x
B_{3g}	a	a	a	1	1	R_y	3	Dp	i
B_{3u}	a	a	s	2	1	T_y	5	i	M_y

Se reporter à la légende page 12.

TABLEAU III

Dénombrement des vibrations des dérivés p.C_6H_4XY. - Symétrie C_{2v}.

Mode	Eléments principaux		Degrés de liberté		Mouvements d'ensemble	Nombre de vibrations	Activité	
	C_2^x	σ_z	ϖ_z 4 familles	α_x 4 familles			Raman	I.R.
A_1	*s*	*s*	2	1	T_x	11	*P*	M_x
A_2	*s*	*a*	1	0	R_x	3	*Dp*	*i*
B_1	*a*	*s*	2	1	R_z T_y	10	*Dp*	M_y
B_2	*a*	*a*	1	1	R_y T_z	6	*Dp*	M_z

A : modes de vibration symétriques par rapport à tous les axes de la molécule au repos.

B : modes de vibration antisymétriques par rapport à un ou plusieurs axes.

g : (gerade), mode symétrique par rapport au centre.

u : (ungerade), mode antisymétrique par rapport au centre.

1, 2, 3 : indices permettant une différenciation plus détaillée.

R_x, R_y, R_z : rotation autour de l'axe *Ox*, *Oy*, *Oz*.

T_x, T_y, T_z : translation parallèlement à *Ox*, *Oy*, *Oz*.

i : vibration inactive.

P : vibration active polarisée.

Dp : vibration active dépolarisée.

M_x, M_y, M_z : vibration active en infrarouge — la variation de moment étant respectivement parallèle aux axes *Ox*, *Oy*, *Oz*.

ϖ_z : atomes situés dans le plan de symétrie σ_z et hors de tout autre élément de symétrie.

α_x : atomes situés sur l'axe C_2^x.

Rappelons que, pour dénombrer plus facilement les vibrations appartenant à un mode donné, les atomes d'une molécule sont classés en familles : une famille est un ensemble d'atomes se correspondant dans les opérations de symétrie.

Selon l'importance des couplages cinétiques qui chiffrent l'entraînement des atomes les uns par les autres, les atomes des différentes familles peuvent être plus ou moins solidaires. Les types de vibrations de ces composés sont représentés dans les figures 1 et 2 ; l'amplitude relative des déplacements des différents atomes dans les vibrations n'y est pas indiquée, et nous avons admis que le mouvement des substituants était négligeable dans les oscillations faisant surtout intervenir les atomes d'hydrogène. Dans ces conditions, nous avons considéré que deux des vibrations ν_{CH}, δ_{CH} et γ_{CH} du benzène devenaient, dans les dérivés paradisubstitués, des vibrations ν_{CX} et ν_{CY}, δ_{CX} et δ_{CY}, γ_{CX} et γ_{CY}. Nous avons donné les modes de symétrie de ces vibrations pour les deux classes de symétrie D_{2h} et C_{2v}. Pour faciliter la discussion, nous avons rappelé les types de vibrations du benzène ainsi que leurs notations selon Wilson [146].

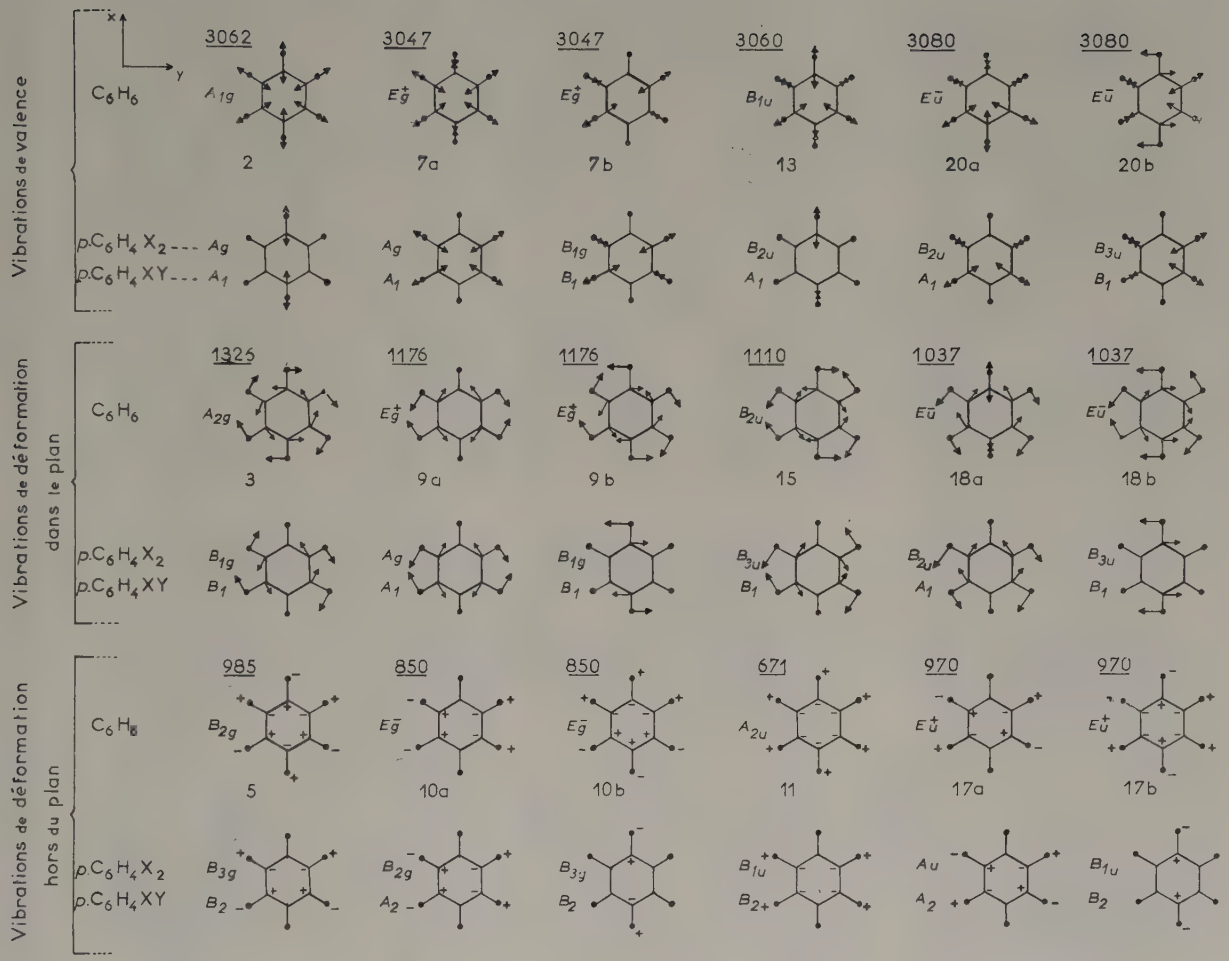


FIGURE 1. — Types de vibration du benzène et de ses dérivés *p*.disubstitués. Vibrations CH, CX et CY. Auprès de chaque type de vibration du benzène sont indiqués la fréquence de la vibration, son mode de symétrie et sa notation selon Wilson [146]. Pour les composés substitués figurent les modes de symétrie correspondant aux catégories *p*.$C_6H_4X_2$ et *p*.C_6H_4XY.

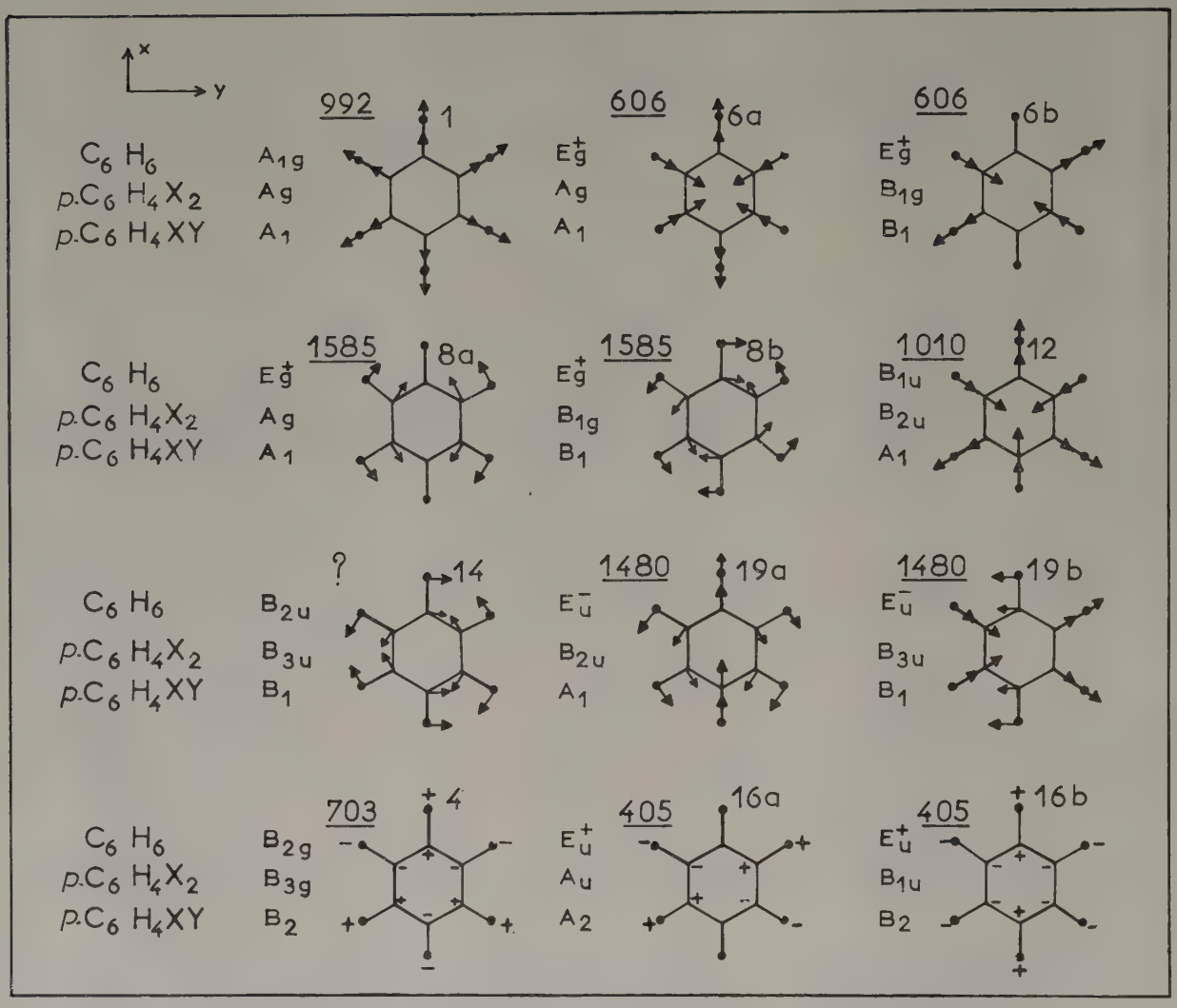


FIGURE 2. — Types de vibration du benzène et de ses dérivés *p*.disubstitués. Vibrations de noyau. Auprès de chaque type de vibration sont indiqués la fréquence de la vibration, son mode de symétrie et sa notation selon Wilson [146] pour le benzène et les modes de symétrie pour les deux catégories *p*.$C_6H_4X_2$ et *p*.C_6H_4XY.

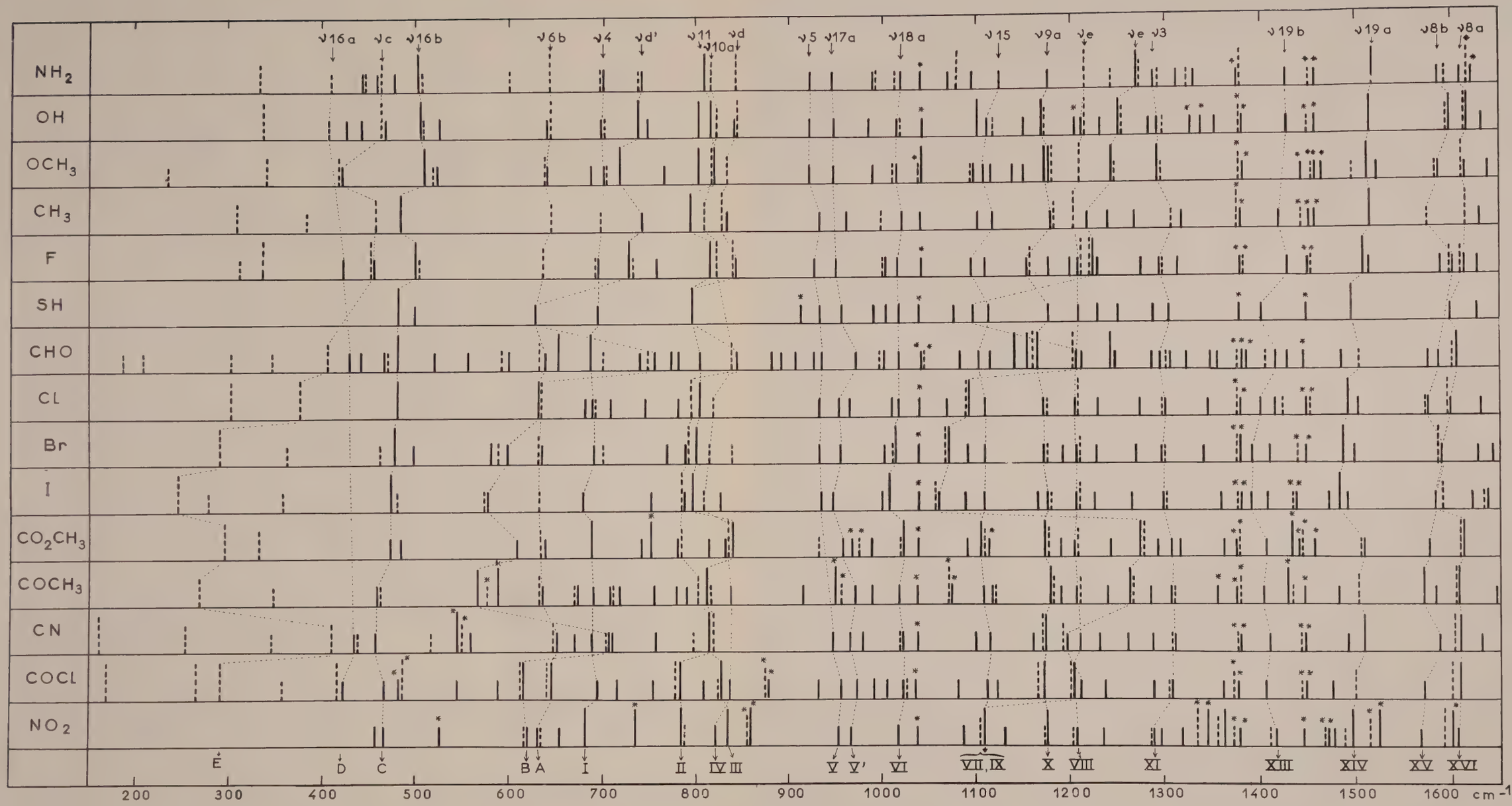


FIGURE 3. — Spectres d'absorption infrarouge (traits pleins) et de diffusion Raman (tirets) des toluènes substitués en para. Région inférieure à 1650 cm^{-1}. Les fréquences attribuées à une même vibration ont été reliées entre elles par des pointillés.

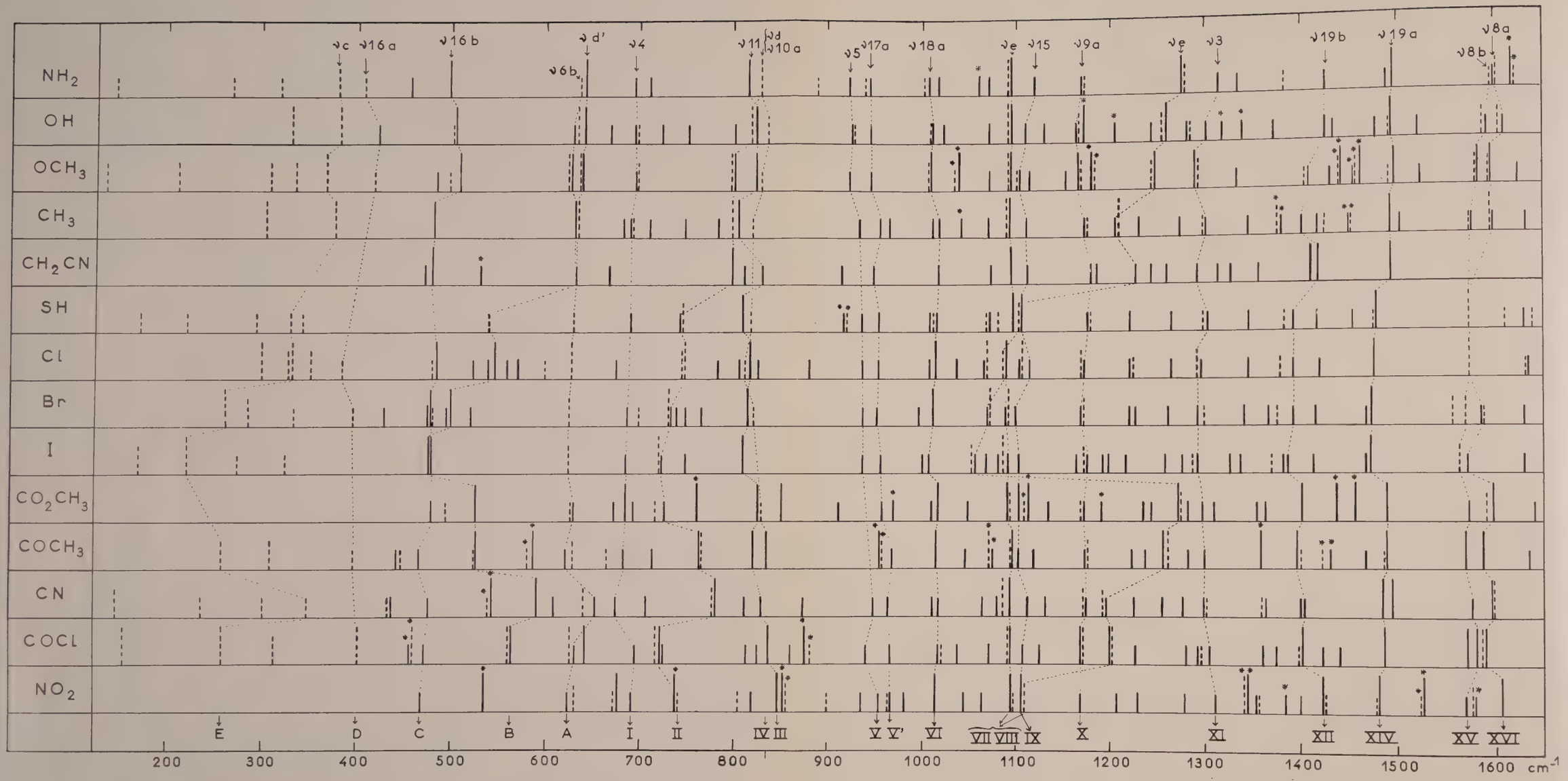


FIGURE 4. — Spectres d'absorption infrarouge (traits pleins) et de diffusion Raman (tirets) des chlorobenzènes substitués en para. Région inférieure à 1650 cm^{-1}. Les fréquences attribuées à une même vibration ont été reliées entre elles par des pointillés.

DEUXIEME PARTIE

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous avons résumé dans l'appendice I les conditions dans lesquelles les spectres infrarouges ont été enregistrés ; l'ensemble des résultats est groupé dans l'appendice II ; nous y avons ajouté les données de la spectrographie Raman tirées de la littérature.

A titre d'exemples, les figures 3 et 4 donnent jusqu'à 1650 cm^{-1} les positions des bandes infrarouges et des raies Raman pour les toluènes et les chlorobenzènes substitués en para. Les traits représentant les fréquences des vibrations sont réunis en « suites » numérotées selon la notation utilisée précédemment pour la région 670-1600 cm^{-1} [41]. Rappelons qu'une « suite » est une série de bandes d'absorption ou de raies de diffusion que l'on peut attribuer en première approximation à une même vibration normale de la molécule [89]. Dans le domaine de fréquences compris entre 400 et 670 cm^{-1}, les suites ont été notées A, B, C, D et E.

L'appendice II indique les coefficients d'extinction moléculaire apparents ε chaque fois qu'ils ont été mesurés, ainsi que les attributions que nous proposons ; il permet de construire des tableaux d'attributions semblables à celui publié précédemment (tableau V dans [41]).

Dans les figures 5 à 19 sont représentés les massifs d'absorption de la région 3000 cm^{-1} pour plusieurs familles de composés paradisubstitués du benzène et pour quelques composés particuliers.

Les intensités des massifs $\nu_{CH\ aromatique}$ ont été évaluées en mesurant au planimètre la surface sous la courbe $\varepsilon = f(\nu)$. Afin d'éliminer les erreurs dues aux absorptions voisines ne faisant pas partie du massif considéré, on a été amené à effectuer des résolutions graphiques de bandes (cf. appendice I). Les résultats ont été groupés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Intensité intégrée du massif aromatique des molécules $p.C_6H_4XY$.

X	Y	A l.mole^{-1} cm^{-2}	X	Y	A l.mole^{-1} cm^{-2}
CH_3	CH_3	7230	Cl	CN	840
CH_3	NO_2	1940	Cl	NH_2	1560
CH_3	Cl	2450	Cl	OH	860
CH_3	Br	2100	Cl	COCl	570
CH_3	I	2510	Cl	SH	600
CH_3	F	2840	Cl	CH_2CN	980
CH_3	$COCH_3$	2600	Br	Br	430
CH_3	CN	1160	Br	I	400
CH_3	NH_2	6000	Br	F	530
CH_3	OH	3830	Br	$COCH_3$	950
CH_3	COCl	2220	Br	NH_2	1340
CH_3	SH	3220	Br	OH	890
CH_3	CHO	3250	Br	SH	550
NO_2	NO_2	2580	Br	$COCH_2Br$	900
NO_2	Cl	1380	I	I	360
NO_2	Br	1510	I	$COCH_3$	950
NO_2	I	1110	I	NH_2	2000
NO_2	F	1880	I	OH	1191
NO_2	$COCH_3$	1700	I	SH	600
NO_2	CN	1890	F	$COCH_3$	1200
NO_2	COCl	1200	F	CN	860
NO_2	CHO	1550	F	NH_2	1280
NO_2	CH_2Cl	1330	$COCH_3$	$COCH_3$	1300
NO_2	CH_2Br	1490	$COCH_3$	NH_2	2265
NO_2	$CHBr_2$	1200	D	D	2700
Cl	Cl	450	CH_2Cl	CH_2Cl	1440
Cl	Br	470	CH_2Br	CH_2Br	1540
Cl	I	430	SCH_3	SCH_3	1210
Cl	$COCH_3$	900			

TROISIEME PARTIE

ATTRIBUTIONS

Ainsi que nous l'avons signalé dans la discussion théorique, nous admettrons que l'on peut distinguer les vibrations affectant principalement les groupements substituants de celles qui sont caractéristiques du noyau benzénique. Nous les considérerons successivement.

CHAPITRE PREMIER

BANDES PROPRES AUX GROUPEMENTS SUBSTITUANTS

Nous étudierons tout d'abord les substituants qui contiennent des vibrateurs CH aliphatiques, puis ceux qui n'en possèdent pas. Rappelons que les mouvements de l'oscillateur C-X, X représentant le substituant considéré comme une masse unique, seront envisagés dans le cadre des vibrations du noyau aromatique avec lesquelles ils sont couplés ; dans le cas où ces mouvements sont eux-mêmes couplés avec des vibrations propres aux substituants, nous serons cependant amenée à y faire référence.

I. — SUBSTITUANTS POSSÉDANT DES VIBRATEURS CH ALIPHATIQUES

Nous analyserons en premier lieu les oscillations qui sont dues aux vibrateurs CH aliphatiques ; puis, nous discuterons les autres vibrations de ces substituants.

1. - Vibrations provenant des groupements CH aliphatiques.

Dans la région de 3000 cm^{-1}, les massifs dus aux vibrations de valence $\nu_{CH\ aromatique}$ et $\nu_{CH\ aliphatique}$ sont attendus à des fréquences voisines. Afin de distinguer les absorptions appartenant à chacun de ces massifs, on a été amené à comparer les spectrogrammes de composés voisins, par exemple, acétone et acétophénone [40], toluène et *p*.xylène [87], anisole et *p*.diméthoxybenzène [87].

Mais la comparaison la plus efficace est celle qui est faite entre une molécule et la molécule homologue deutériée sur le groupement méthyle : $C_6H_5CH_3$ et $C_6H_5CD_3$ [36], $C_6H_5OCH_3$ et $C_6H_5OCD_3$ [32].

Dans les toluènes et les acétophénones, les massifs $\nu_{CH\ aliphatique}$ et $\nu_{CH\ aromatique}$ sont bien séparés (fig. 5 et 6). Dans les anisoles et les benzoates, le massif aromatique est très peu intense par rapport au massif aliphatique (fig. 7, 8 et 10).

Quand une même molécule possède des groupements CH, CH_2, CH_3 appartenant à différentes fonctions, les absorptions correspondantes peuvent se chevaucher ; mais la comparaison avec les spectres de composés voisins permet souvent de faire une attribution détaillée.

Enfin, d'autres substituants peuvent être responsables d'absorptions dans cette région. C'est ainsi qu'une vibration de combinaison du groupement NO_2 ($\nu_s + \nu_a$) donne lieu vers 2860 cm^{-1} à une bande assez intense dans tous les composés nitrés étudiés (cf. p. 31).

a) *Substituants possédant un seul vibrateur CH.*

Substituant CHX_2.

Un seul de nos composés présente ce type de substituant, le *p*.nitro $\alpha\alpha'$ dibromotoluène.

Fox et Martin [35] étudiant des hydrocarbures saturés, situent la vibration de valence des groupements CH tertiaires vers 2890 cm^{-1}. Quand le groupement CH est lié à des halogènes, la fréquence ν_{CH} monte : elle est à 3018 cm^{-1} dans le chloroforme $CHCl_3$ [34], 3031 cm^{-1} dans le bromoforme $CHBr_3$ [34], 3023 cm^{-1} dans le bromure de méthylène monodeutérié $CHDBr_2$ [25]. C'est pourquoi, après Bellanato et Schmid [10] qui attribuent à la vibration ν_{CH} l'absorption à 3000 cm^{-1} du $\alpha\alpha'$ dichlorotoluène, nous assignons de même la bande située à 3013 cm^{-1} dans le *p*.nitro $\alpha\alpha'$ dibromotoluène ; la bande à 3059 cm^{-1} correspond dans ce spectre à l'harmonique 2 $\nu_{a(NO_2)}$ (appendice II).

Par comparaison avec les composés CHX_3, on attend les vibrations de déformation CH du groupement $CHBr_2$ vers 1200 cm^{-1} [25] ; Lebas [85] ainsi que Bellanato et Schmid [10] ont situé l'une de ces vibrations à 1248 cm^{-1} dans le $C_6H_5CHCl_2$. Cette région spectrale étant très complexe dans les dérivés *p*.disubstitués du benzène, nous ne proposerons pas d'attribution précise.

Substituant CHO.

Nous avons étudié cinq benzaldéhydes substitués en para. Un travail récent sur la molécule C_6H_5CHO [18, 40] a confirmé l'attribution du doublet 2732-2812 cm^{-1} à la vibration fondamentale $\nu_{CH\ aldéhydique}$ couplée par résonance de Fermi avec l'harmonique 2 $\delta_{CH\ aldéhydique}$. Nos composés présentent deux bandes intenses à 2729 $\pm$ 4 cm^{-1} et 2823 $\pm$ 10 cm^{-1} que nous interprétons de la même façon. Dans l'anisaldéhyde, l'absorption située à 2821 cm^{-1} apparaît comme un sous-maximum à côté d'une bande due au groupement OCH_3 à 2838 cm^{-1} ; dans le *p*.nitrobenzaldéhyde, une bande supplémentaire d'intensité non négligeable existe à 2780 cm^{-1}.

La vibration de déformation δ_{CH} a été située dans le benzaldéhyde à 1388 cm^{-1} [18, 40]. Nous la trouvons à 1385 $\pm$ 4 cm^{-1}. Dans le *p*.tolualdéhyde, elle est proche de celle attribuée à la vibration de déformation CH du groupement CH_3, à 1381 cm^{-1} ; cette interprétation est basée sur la comparaison des spectres d'une part des benzaldéhydes, d'autre part des toluènes.

La position de la vibration de déformation γ_{CH} a été très discutée. Dans le benzaldéhyde, nous l'avions située à 826 cm^{-1} [18, 40] ; l'intensité et la polarisation de la raie Raman nous semblaient cependant anormales pour une telle attribution. Il semble que cette fréquence correspond plutôt à une vibration du noyau benzénique couplée avec le substituant, vibration ν_d. Cependant, le nombre de benzaldéhydes étudiés est trop peu important, la région trop complexe, pour que nous puissions localiser d'une façon précise cette vibration γ_{CH}.

LÉGENDE COMMUNE AUX FIGURES 5 A 17.

Spectres des composés en solution dans le tétrachlorure de carbone. Prisme LiF. Fente spectrale $\simeq$ 2,5 cm^{-1}.

L'échelle des fréquences (cm^{-1}) est indiquée en bas de la figure, celle des coefficients d'extinction moléculaire ε ($l.mole^{-1}\ cm^{-1}$) en haut et à gauche pour les courbes en traits pleins. Cette dernière est réduite de moitié pour les spectres tracés en traits discontinus (trait - point - trait...). Quand deux spectres se recoupent, la partie supérieure du plus intense a été représentée par des tirets.

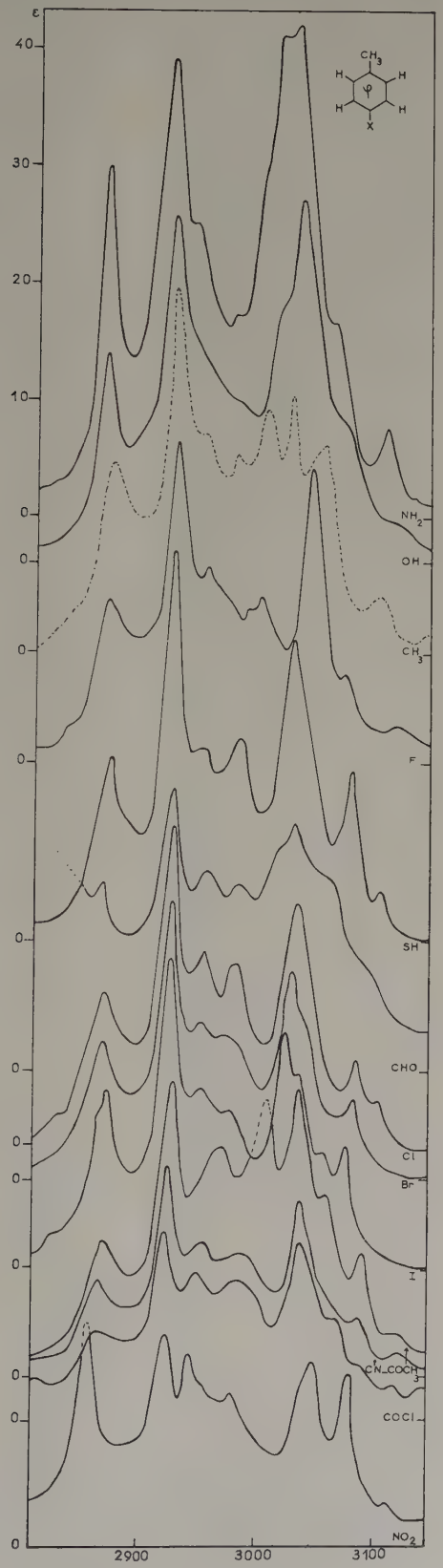


FIGURE 5. — Toluènes substitués en para. Région 2800-3130 cm^{-1}.

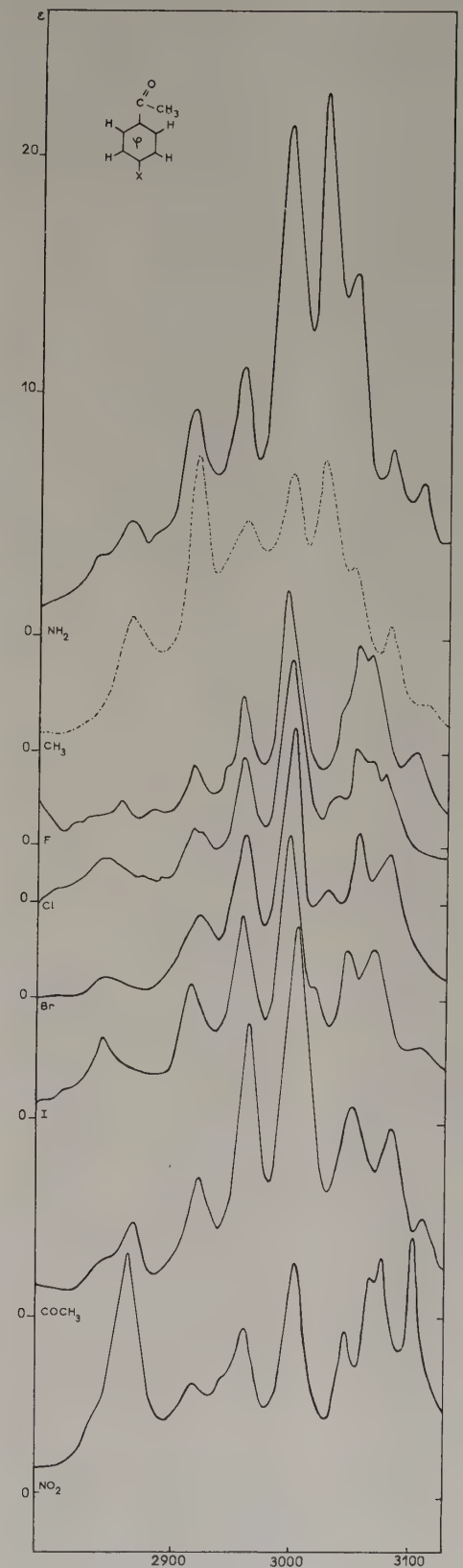
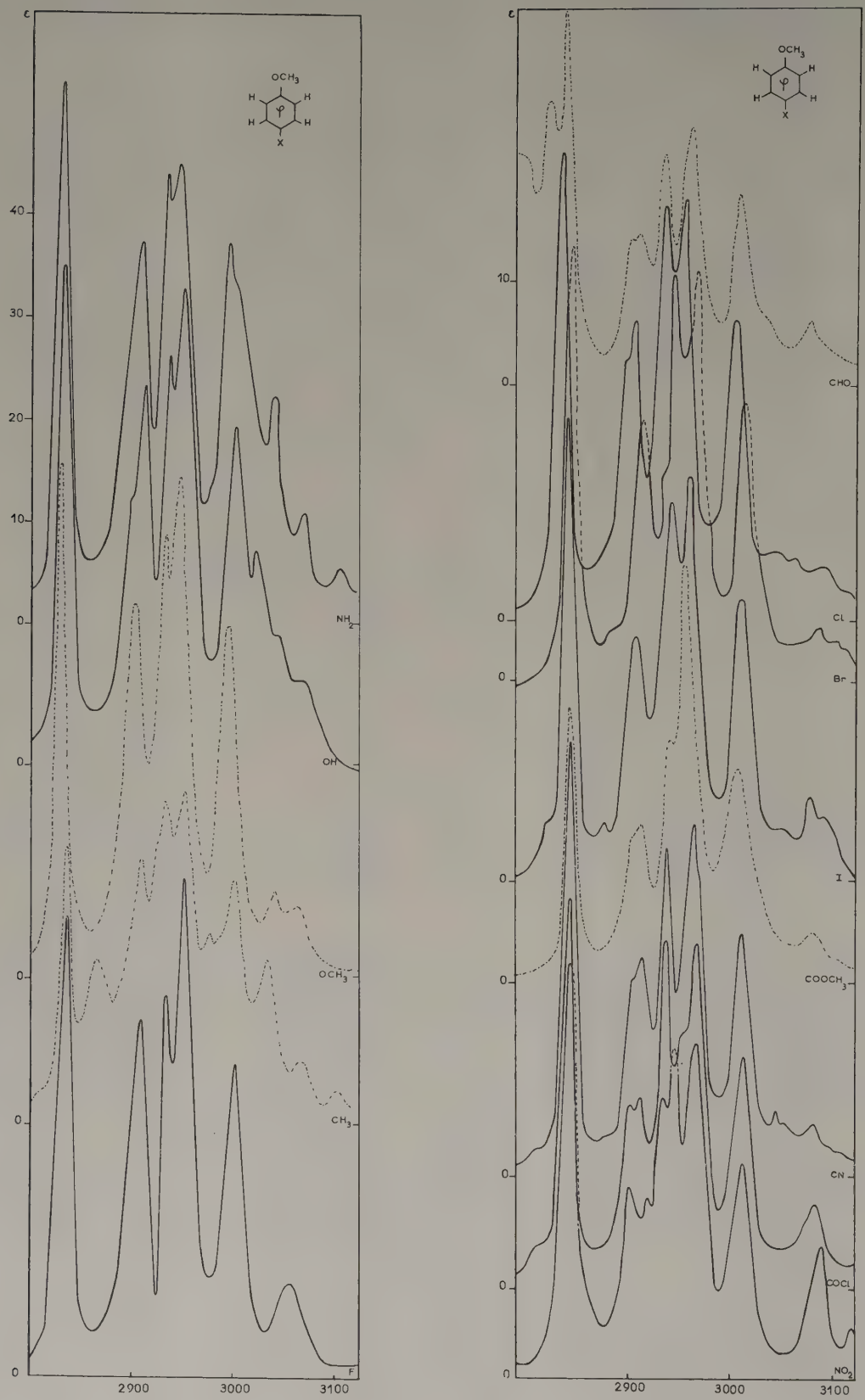


FIGURE 6. — Acétophénones substituées en para. Région 2800-3130 cm^{-1}.



FIGURES 7 *a* et 7 *b*. — Anisoles substitués en para. Région 2800-3130 cm^{-1}.

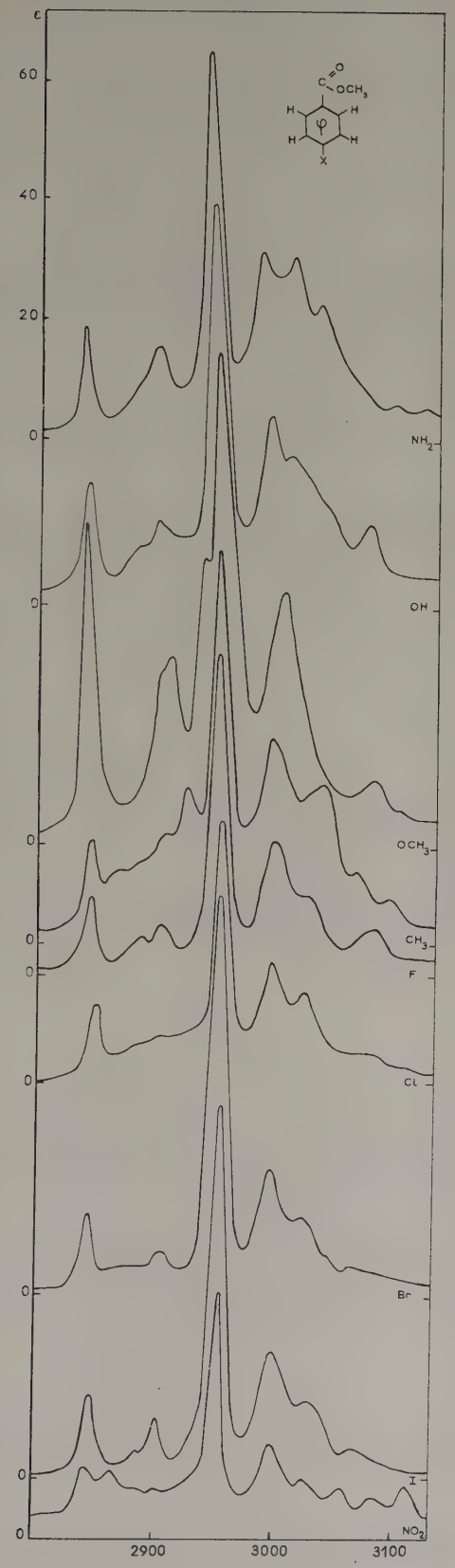


FIGURE 8. — Benzoates de méthyle substitués en para. Région 2800-3130 cm^{-1}.

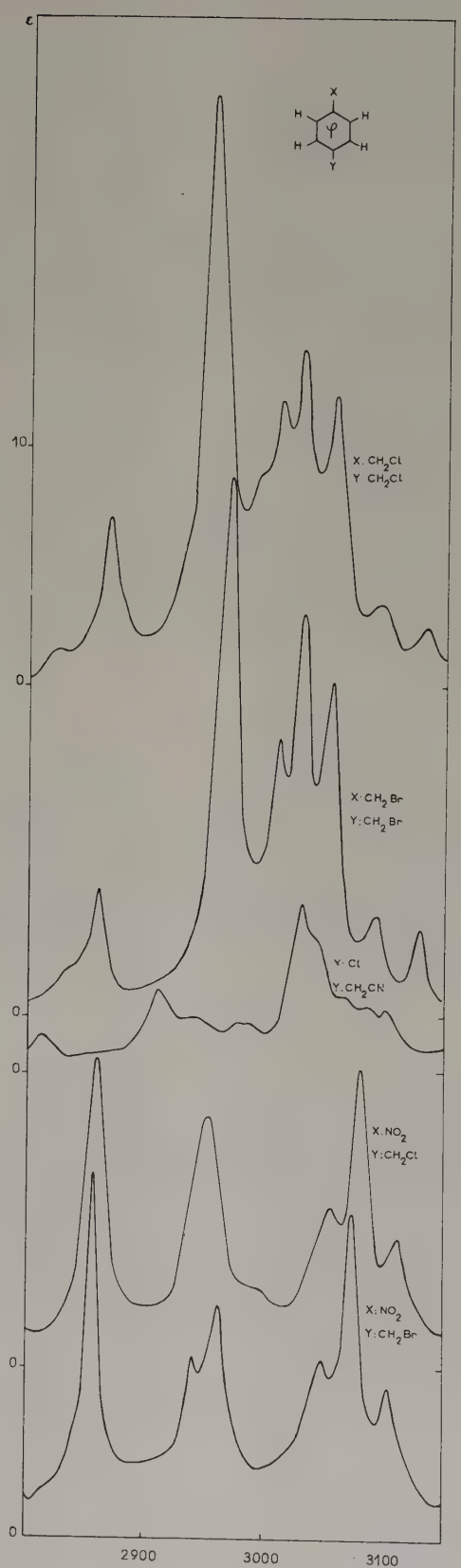


FIGURE 9. — Molécules $p.C_6H_4XY$, X ou Y possédant un groupement méthylène. Région 2800-3130 cm^{-1}.

b) *Substituants possédant un groupement CH_2 (CH_2X avec X différent de CH_3).*

α.halogénotoluènes.

Nous possédons quatre α.halogénotoluènes : les αα'.dichloro et dibromo *p*.xylènes et les α.bromo et α.chloro *p*.nitrotoluènes.

Herz, Kohlrausch et Seewann-Albert [47] avaient assigné aux deux vibrations de valence symétrique et antisymétrique les raies Raman vers 2940 et 3007 cm^{-1}, visibles dans les spectres de diffusion de quatre composés $C_6H_5CH_2X$. En opposition, dans son étude du groupement méthylène, Lafaix [84] situe ν_s et ν_a à 2871 et 2962 cm^{-1} dans le spectre infrarouge de l'α.chlorotoluène, attribution que proposent également Bellanato et Schmid [10].

Nous proposons donc les attributions suivantes : $\nu_s = 2863 \pm 4$ cm^{-1} ; $\nu_a = 2961 \pm 6$ cm^{-1} (fig. 9). Dans les dérivés nitrés, l'absorption correspondant à la vibration ν_s est renforcée par celle de la combinaison $\nu_s + \nu_a$ du groupement NO_2.

Il existe quatre vibrations de déformation du groupement CH_2 : δ_s, δ_{as}, γ_s et γ_{as}. Herz et coll. [47] les situent respectivement à 1455, 800, 1150-1390 et vers 1200 cm^{-1} dans les composés $C_6H_5CH_2X$; Bellanato et Schmid [10] leur assignent pour l'α.chlorotoluène les fréquences 1445, 805, 1265 et 1323 cm^{-1}. Les quatre α.halogénotoluènes substitués en para que nous avons étudiés absorbent à 1443 ± 2 cm^{-1} ; cette vibration δ_s est la seule vibration de déformation que nous ayons située.

Phénylacétonitriles.

Les spectres infrarouges de deux phénylacétonitriles ont été étudiés : les absorptions dues au groupement CH_2 y sont très modifiées par rapport à celles des α.halogénotoluènes. Dans le *p*. chlorophénylacétonitrile, les vibrations ν_s et ν_a glissent à 2816 et 2913 cm^{-1} (fig. 9) ; dans le *p*. nitrophénylacétonitrile étudié à l'état solide, on trouve dans cette région une forte absorption due au groupement NO_2, mais aucune bande vers 2816 et 2913 cm^{-1} ou à 2960 cm^{-1}.

Dans ce dernier composé, par comparaison avec les α.halogénotoluènes, nous attribuons la fréquence à 1453 cm^{-1} à la vibration de déformation symétrique $\delta_{s(CH_2)}$. Par contre, le spectre du *p*.chlorophénylacétonitrile n'a pas de bande dans cette région.

α.halogénoacétophénones.

Deux de nos composés appartiennent à cette catégorie : le α.*p*.dibromoacétophénone et le α.chloro *p*.aminoacétophénone. Dans la région des vibrations de valence ν_{CH}, le premier de ces dérivés présente deux doublets : 2838 et 2860 cm^{-1}, 2940 et 2970 cm^{-1}, qui s'expliquent par l'existence de deux isomères de rotation [55, 57]. Le second de ces composés, qui n'a pu être étudié qu'à l'état solide, présente seulement deux absorptions assez intense à 2851 et 2942 cm^{-1}, un sous-maximum étant visible à 2919 cm^{-1} ; une des formes isomères serait donc plus rare que l'autre.

La vibration δ_s est à 1427 cm^{-1} dans la molécule *p*.$BrC_6H_4COCH_2Br$ en solution, à 1443 cm^{-1} dans le *p*.$NH_2C_6H_4COCH_2Cl$ à l'état solide. Ces bandes ne semblent pas dédoublées, mais les chevauchements avec les absorptions dues à la vapeur d'eau rendent difficile l'observation.

c) *Substituants possédant un groupement CH_3.*

Nous avons étudié une cinquantaine de molécules possédant au moins un groupement méthyle : quinze toluènes, treize anisoles, dix benzoates de méthyle, huit acétophénones, un thioanisole et un acétamidobenzène.

Les figures 5, 6, 7, 8, 18 représentent les spectres de ces composés dans la région des vibrations de valence ν_{CH}. Pour tous ces dérivés, le groupement CH_3 possède une position privilégiée [33, 36,

37, 40]. Nous adoptons les attributions de Forel [32, 33, 37] que nous avons résumées dans le tableau V. Pour les anisoles, ces attributions sont en désaccord avec celles données par Katritzky et Coats [67]. Le spectre du *p*.acétamidobenzaldéhyde étudié à l'état solide ne présente pas d'absorption nette attribuable au groupement CH_3.

Dans les composés possédant plusieurs sortes de groupements CH_3 (méthylanisole, toluate de méthyle, méthylacétophénone...), la position des fréquences et l'intensité des bandes peuvent être légèrement perturbées, mais, en général, on peut distinguer, ainsi que nous l'avons mentionné dans l'appendice II, les absorptions dues à l'un et l'autre type de vibrateurs CH.

d) *Substituants possédant un groupement C_2H_5.*

Parmi les composés que nous avons analysés, six possèdent un groupement éthyle : deux éthoxybenzènes, trois benzoates d'éthyle et une propiophénone.

Les attributions ont été faites par comparaison avec celles données par Nolin et Jones pour l'acétate d'éthyle [105] et la diéthylcétone [104] corrigées par Forel [32] ; elles sont rassemblées dans le tableau VI. La figure 10 représente les spectres de la région des vibrations de valence ν_{CH}.

Les attributions des vibrations $\delta_{s(CH_2)}$ et $\delta_{s(CH_3)}$ sont en accord avec celles proposées pour les éthoxybenzènes par Katritzky et Coats [67]. Quant à la vibration de déformation antisymétrique du groupement CH_3, ces auteurs lui assignent la fréquence 1443 cm^{-1}, ce qui ne nous paraît pas possible ; de plus, ils suggèrent de placer les vibrations de balancement à 1114 et 1090 cm^{-1} environ, fréquences que nous attribuerons à d'autres oscillations de la molécule. Nous n'avons donc pas situé ces vibrations.

Le tableau VI montre que les fréquences des vibrations ν_a, ν_s' et ν_s, δ_a et δ_s' du groupement CH_3 sont très fixes ; seule la vibration $\delta_{s(CH_3)}$ est influencée par la fonction du substituant. Pour le groupement méthylène, la vibration ν_s est parfois confondue avec une combinaison provenant du groupement CH_3 : $(\delta_a + \delta_s')$; la vibration ν_a n'apparaît ni dans le *p*.bromophénétole, ni dans la *p*.aminopropiophénone. Dans ce dernier composé, comme dans la diéthylcétone [104], deux absorptions assez intenses semblent correspondre à la vibration de déformation du groupement CH_2 attendue dans cette région.

2. - Vibrations n'appartenant pas aux groupements CH aliphatiques.

a) *Fonctions étheroxydes et thioéthers : OR (R étant CH_3 ou C_2H_5) et SCH_3.*

Outre les vibrations de balancement — vibrations rocking — du groupement CH_3 déjà discutées, il existe une vibration de valence et deux vibrations de déformation de la liaison O-R ; ces vibrations ne sont sans doute pas indépendantes du reste de la molécule, en particulier de la liaison O-(C_6H_4X), elle-même couplée avec le noyau benzénique.

Lebas [85] assigne dans l'anisole à la vibration de valence O-(CH_3) la bande à 1185 cm^{-1}. Goldman et coll. [42], dans les anisoles substitués en para, attribuent à une vibration « ν_{COC} antisymétrique » une absorption située vers 1245 cm^{-1} ; Reitz et Ypsilanti [116] et Lebas [85] affectent cette même fréquence à la vibration ν_e, vibration de valence O-(C_6H_4X) couplée avec le noyau benzénique. Katritzky et Coats [67] assignent dans les anisoles et les phénétoles, l'une des deux absorptions vers 1310 et 1250 cm^{-1} à une vibration « ν_{COC} antisymétrique » et une bande à 1035 cm^{-1} environ à une vibration « ν_{COC} symétrique ».

Dans les anisoles substitués en para, nous avons déjà attribué les absorptions à 1041 $\pm$ 9 cm^{-1} à une vibration de balancement (rocking) du groupement CH_3. Cette attribution est confirmée par l'étude de l'anisole $C_6H_5OCD_3$ dont le spectre ne présente pas d'absorption à cette position [32].

TABLEAU V

Fréquences des vibrations du groupement méthyle (1).

	ν'_s	ν_a	ν_s	$2\,\delta'_s$	$2\,\delta_a$	$\delta_a + \delta'_s$	$2\,\delta_s$	δ_a	δ'_s	δ_s	$r_\perp$	r''
p. X-C_6H_4-CH_3	2977 ± 7	2946 ± 6	2922 ± 2		2862 ± 6		2735 ± 2	1452 ± 6	1452 ± 6	1380 ± 1	1040 ± 3	
p. X-C_6H_4-OCH_3	3003 ± 8	2948 ± 16	2836 ± 7	2940 ± 8	2910 ± 7			1463 ± 3	1457 ± 3	1439 ± 3	1179 ± 2	1041 ± 9
p. X-C_6H_4-$COOCH_3$	3019 ± 7	2995 ± 4	2950 ± 3		2903 ± 3	2880 ± 5	2843 ± 3	1457 ± 3	1457 ± 3	1436 ± 1	1190 ± 2	
p. X-C_6H_4-$COCH_3$	3006 ± 3	2964 ± 3	2921 ± 3		2850 ± 9	2779 ± 16	2687 ± 6	1430 ± 5	1430 ± 5	1357 ± 3	1071 ± 5	954 ± 3
p. SCH_3-C_6H_4-SCH_3	3012	2984	2918	2833	2858			1438	1427	1318	965	

(1) Dans ce tableau, ν'_s et ν_s représentent les deux vibrations de valence symétriques par rapport au plan de symétrie de la molécule, ν_a la vibration antisymétrique par rapport à ce plan. Les vibrations de déformation sont notées δ avec les indices s et a comme pour les vibrations de valence. Les vibrations de balancement dans et hors du plan sont notées r'' et $r\perp$ respectivement.

TABLEAU VI

Fréquences et intensités des vibrations du groupement éthyle (1).

	$\nu'_{s(CH_3)}$	$\nu_{a(CH_2)}$	$\nu_{s(CH_3)}$	$\nu_{s(CH_2)}$	$2\,\delta_{a(CH_3)}$	$2\,\delta'_{s(CH_3)}$	$\delta_{s(CH_2)}$	$\delta_{a(CH_3)}$	$\delta'_{s(CH_3)}$	$\delta_{s(CH_3)}$
p. C_2H_5O-C_6H_4-OC_2H_5	2978 [173]	2957 [62]	2935 [93]	2924 [111]	2898 [109]	2868 [93]	1478	1458	1444	1394
p. Br-C_6H_4-OC_2H_5	2978 [36]		2934 [15]	2924 [15]	2899 [15]	2872 [15]	1476	1457	1442	1394
p. NH_2-C_6H_4-$COOC_2H_5$	2980 [79]	2959 [37]	2933 [32]	2903 [28]		2873 [16]	1477	1463	1442	1366
p. F-C_6H_4-$COOC_2H_5$	2981 [66]	2960 [28]	2934 [23]	2903 [19]		2871 [11]	1478	1465	1446	1368
p. NO_2-C_6H_4-$COOC_2H_5$	2980 [66]	2959 [27]	2935 [24]	2904 [19,5]		2869 [18]	1476	1465	1447	1368
p. NH_2-C_6H_4-COC_2H_5	2976 [64]		2935 [54]	2903 [37]		2876 [25]	1417 1352	1462	1435	1375

(1) Les notations des vibrations sont les mêmes que celles utilisées dans l'étude du groupement méthyle. Le chiffre entre crochets est le coefficient d'extinction moléculaire ε.

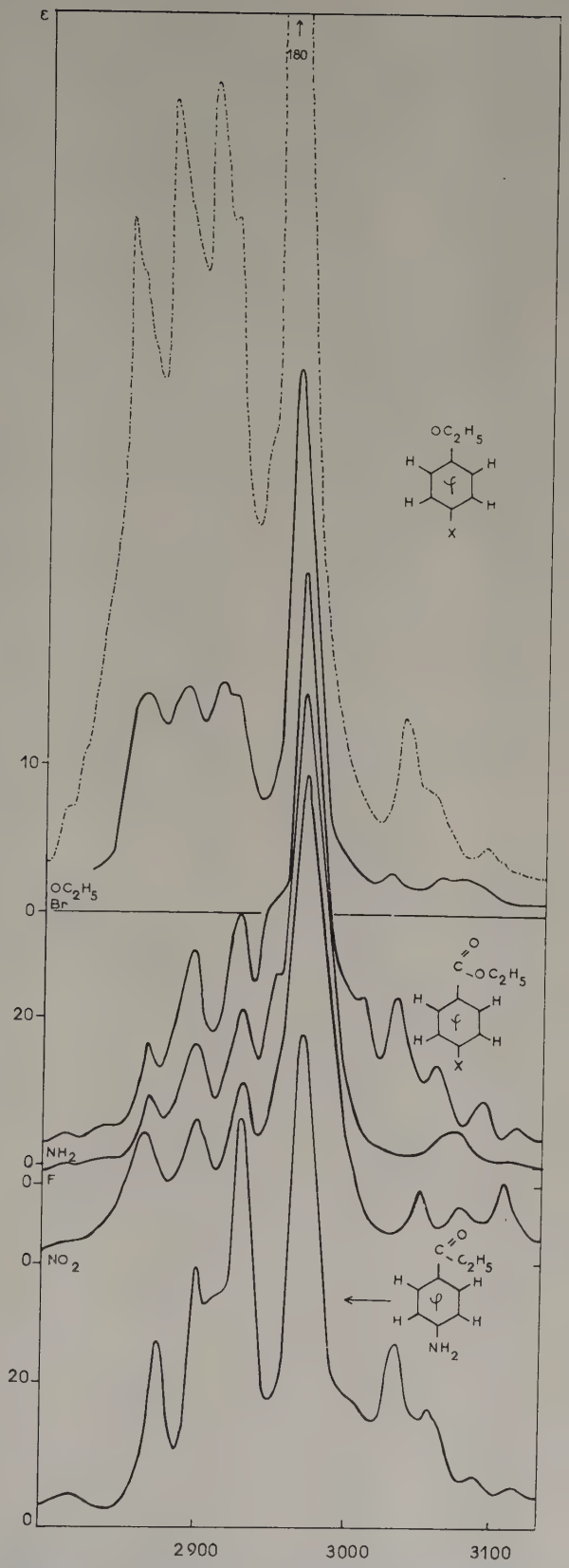


FIGURE 10. — Molécules *p*.C_6H_4XY, X ou Y possédant un groupement éthyle. Région 2800-3130 cm^{-1}.

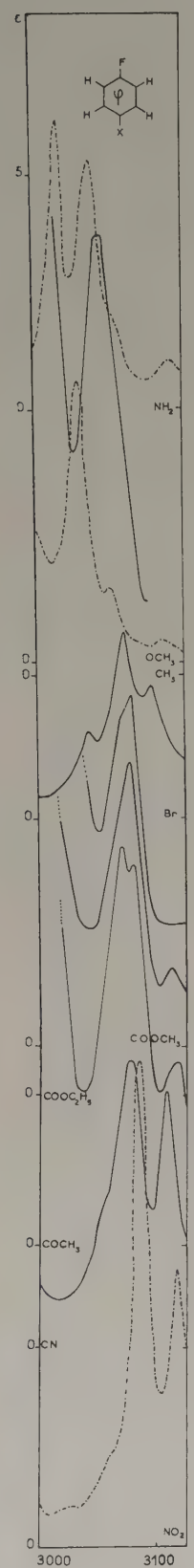


FIGURE 11. — Fluorobenzènes substitués en para. Région 3000-3130 cm^{-1}.

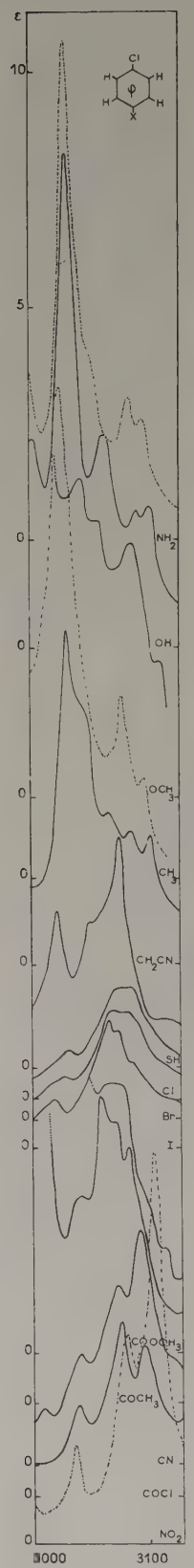


FIGURE 12. — Chlorobenzènes substitués en para. Région 3000-3130 cm^{-1}.

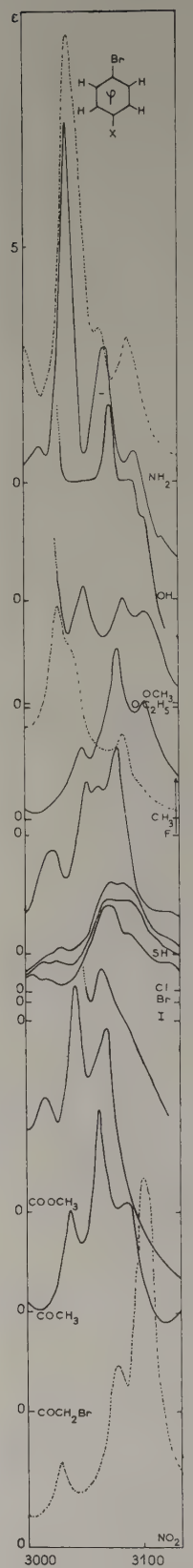


FIGURE 13. — Bromobenzènes substitués en para. Région 3000-3130 cm^{-1}.

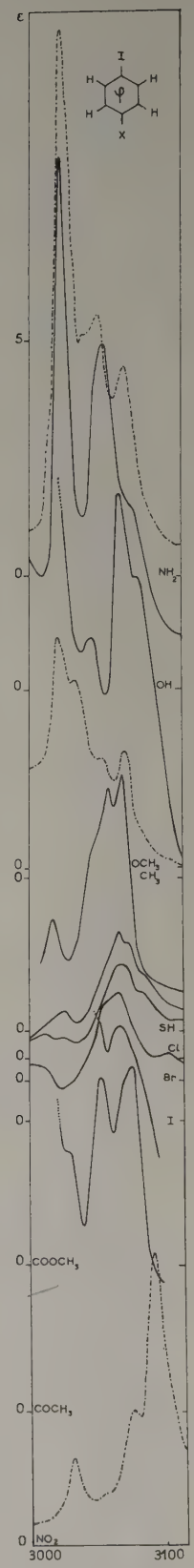
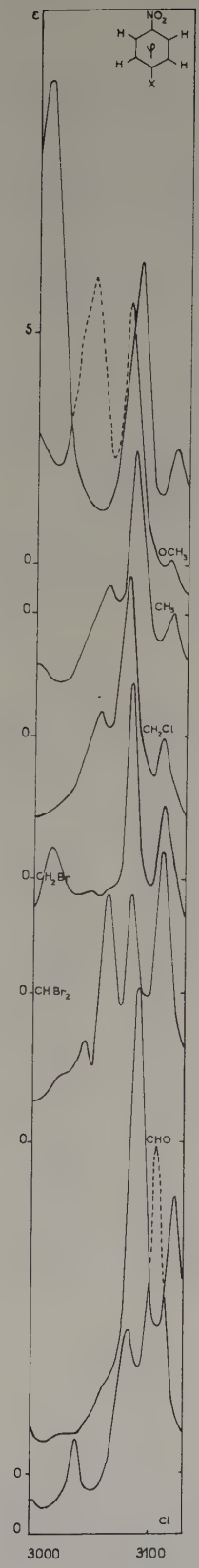
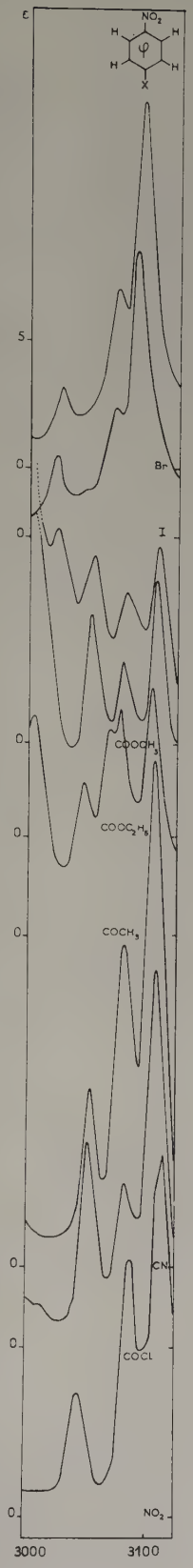


FIGURE 14. — Iodobenzènes substitués en para. Région 3000-3130 cm^{-1}.





FIGURES 15 *a* et 15 *b*. — Nitrobenzènes substitués en para. Région 3000-3130 cm^{-1}.

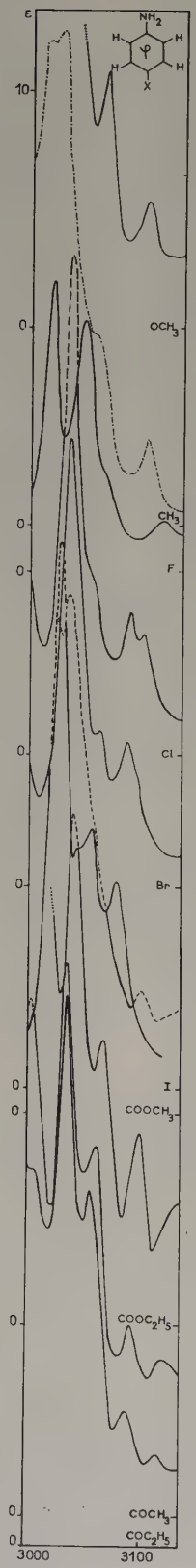


FIGURE 16. — Anilines substituées en para. Région 3000-3130 cm^{-1}.

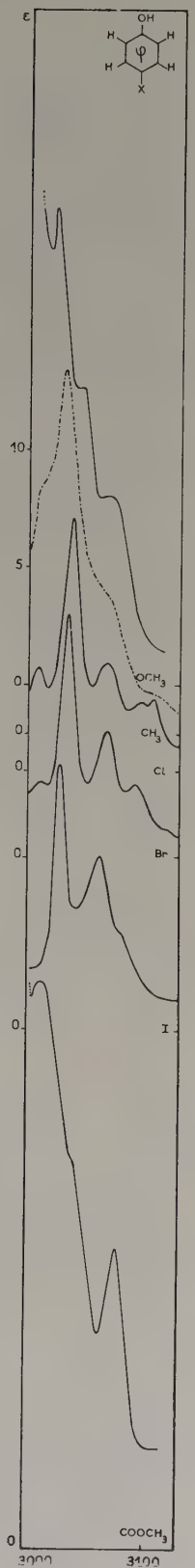


FIGURE 17. — Phénols substitués en para. Région 3000-3130 cm^{-1}.

La région de 1300 cm^{-1} est très riche en bandes. Ainsi le chlorure de *p*.méthoxybenzoyle présente trois absorptions à 1265 cm^{-1} (ε = 368 l. $mole^{-1}$ cm^{-1}), 1306 cm^{-1} (ε = 63 l. $mole^{-1}$ cm^{-1}) et 1311 cm^{-1} (ε = 71 l. $mole^{-1}$ cm^{-1}). La première, très intense, sera attribuée à la vibration ν_e, vibration de valence O-(C_6H_4X) couplée avec le noyau benzénique et avec la vibration de valence O-R. Une vibration de déformation $\delta_{CH\ aromatique}$ (vibration ν_3) est attendue également dans cette région ; par comparaison avec le spectre Raman, on peut lui faire correspondre l'absorption à 1311 cm^{-1}. La fréquence à 1306 cm^{-1} est donc probablement due à la vibration de valence O-R couplée avec la vibration de valence O-(C_6H_4X). Dans certains cas, l'absorption de cette dernière vibration n'est pas distincte de celle due à la vibration ν_3 ; quand elle l'est, le choix reste difficile.

A notre connaissance, les vibrations de déformation de la liaison O-R n'ont pas été situées.

Enfin, les éthoxybenzènes possèdent des vibrations propres à la liaison (CH_2)-(CH_3). Katritzky et Coats [67] situent la vibration de valence ν_{C-C} à 920 cm^{-1}. Les absorptions à 927 et 923 cm^{-1} des *p*.diéthoxy et *p*.bromoéthoxybenzènes lui correspondent probablement.

Le *p*.dithioanisole est le seul thioéther que nous ayons étudié. Son spectre dans la région de 1300 cm^{-1} est très simple : une bande à 1318 cm^{-1} sera attribuée à la vibration ν_3, une faible à 1259 cm^{-1} ne sera pas assignée. L'absorption à 1035 cm^{-1} caractéristique des anisoles disparaît dans le spectre de ce composé, comme on s'y attendait. Notons dès maintenant que la vibration ν_e du *p*.dithioanisole se trouve à 1088 cm^{-1}.

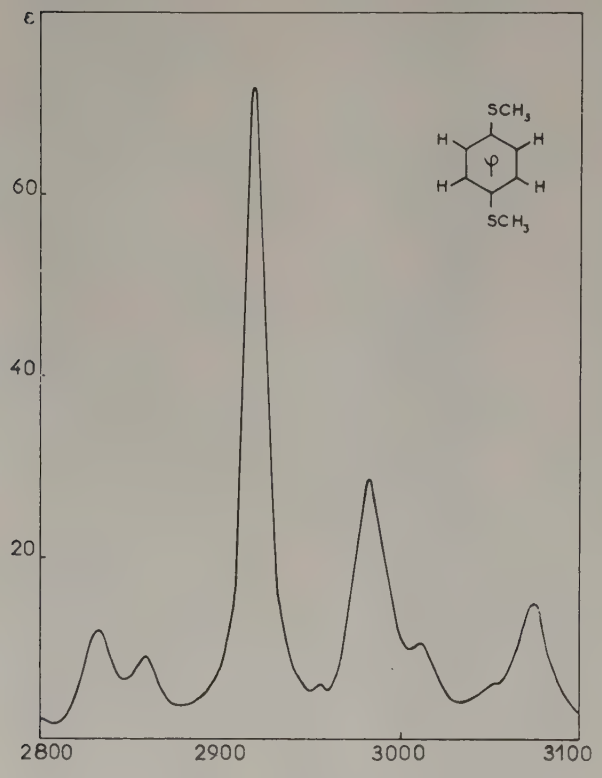


FIGURE 18. — *p*.dithioanisole. Région 2800-3130 cm^{-1}. Solution dans le tétrachlorure de carbone. Prisme LiF. Fente spectrale $\simeq$ 2,5 cm^{-1}.

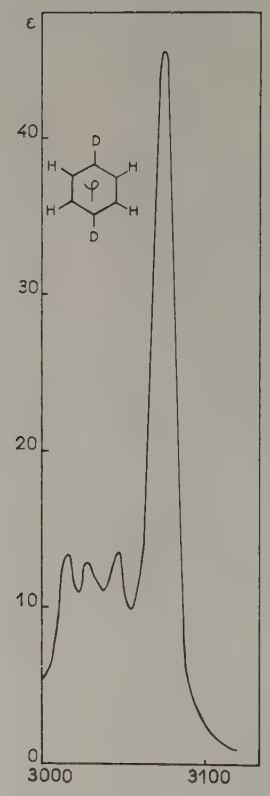


FIGURE 19. — *p*.dideutériobenzène. Région 3000-3130 cm^{-1}. Solution dans le tétrachlorure de carbone. Prisme LiF. Fente spectrale $\simeq$ 2,5 cm^{-1}.

b) *Fonctions esters : COOR (R étant CH_3 ou C_2H_5).*

Pour ces groupements fonctionnels, on attend, avec les vibrations de déformation correspondantes, une vibration de valence $\nu_{C=O}$, deux vibrations de valence dues aux liaisons C-O-C et, s'il y a lieu, une vibration de valence ν_{C-C} du groupement éthyle.

La vibration de valence $\nu_{C=O}$ est attribuée sans ambiguïté aux très fortes absorptions situées à 1724 $\pm$ 12 cm^{-1}.

Pour les vibrations de valence ν_{COC}, Katritzky et coll. [70] distinguent ν_{R-O} et $\nu_{(O=C)-O}$; pour les premières, ils indiquent comme possibles trois suites de bandes vers 1315, 1280 et 1250 cm^{-1}, pour les secondes, deux suites, à 1175 et 1115 cm^{-1} environ. Dans le formiate et l'acétate d'éthyle, Wilmshurst [144] situe la vibration $\nu_{(CH_3)-O}$ à 925 et 1060 cm^{-1} respectivement, la vibration $\nu_{(O=C)-O}$ à 1207 et 1248 cm^{-1} ; il semble difficile cependant de distinguer ces deux types de vibrations qui doivent être fortement couplées. Les spectres Raman des acides benzoïques substitués [50] et des esters correspondants [66] montrent qu'une suite de raies vers 1120 cm^{-1} n'existe que dans les esters. Elle doit donc être attribuée à l'une des deux vibrations $\nu_{(O=C)-O-R}$. Nous avons situé la seconde à 971 $\pm$ 8 cm^{-1}.

Faute de données suffisantes, nous avons laissé non assignée la vibration ν_{C-C} des benzoates d'éthyle.

A 759 $\pm$ 8 cm^{-1} apparaît, dans la majorité des composés, une bande qui a été attribuée par Yoshida [149] à une vibration de déformation hors du plan du groupement XCOOR notée $\delta_{(OCO)}$. Nous sommes en accord avec lui, sauf pour les *p*.nitrobenzoates de méthyle et d'éthyle. Pour ces deux esters et l'acide correspondant, on observe deux absorptions à 719 et 789 cm^{-1}, mais aucune n'apparaît vers 760 cm^{-1} bien qu'une vibration du groupement NO_2 soit également attendue dans cette région (p. 31). Il semble que, par suite d'un phénomène que nous ne pouvons pas expliquer (1), les deux bandes $\gamma_{(NO_2)}$ et $\delta_{(OCO)}$ s'écartent sans qu'on puisse faire d'attribution précise.

Vers 690 cm^{-1} enfin existe une absorption assignée par Yoshida [149] à une vibration « ester ». A cette position, la plupart des composés dissymétriques *p*.C_6H_4XY présentent une bande plus ou moins intense attribuée à la vibration du noyau benzénique ν_4 (tableau VII). Les spectres publiés par Yoshida [149] pour les acides benzoïques eux-mêmes montrent une absorption à cette position ; il semble donc difficile de considérer cette dernière comme caractéristique d'une vibration « ester ».

c) *Fonction aldéhyde : CHO.*

Seules les vibrations de valence et de déformation de la liaison C=O restent à attribuer. La vibration de valence $\nu_{C=O}$ se manifeste par une absorption unique à 1707 $\pm$ 5 cm^{-1} ; pour le *p*.acétamidobenzaldéhyde, observé à l'état solide, cette absorption est abaissée à 1690 cm^{-1}.

Nous ne situerons pas les vibrations de déformation du groupement C=O ; dans certains benzaldéhydes, une absorption intense vers 645 cm^{-1} correspond peut-être à l'une d'entre elles.

d) *Fonction acétamide : CH_3CONH.*

Pour la seule acétamide étudiée, la *p*.$CH_3CONHC_6H_4CHO$, mentionnée au paragraphe précédent, nous nous bornerons à indiquer les absorptions semblant correspondre au groupement CH_3CONH : 3310, 3266, 1675 et 1540 cm^{-1}.

(1) L'hypothèse d'une résonance de Fermi ne semble pas pouvoir être retenue étant donné que les deux groupements sont éloignés l'un de l'autre.

e) *Fonctions cétones : COR.*

La vibration de valence $\nu_{C=O}$ a été attribuée à l'absorption très intense à 1688 $\pm$ 12 cm^{-1} [38, 53].

Les acétophénones substituées sur le groupement méthyle existent sous deux formes isomères [55, 57] se manifestant en particulier par l'apparition de deux absorptions $\nu_{C=O}$. Nous avons vu que les bandes $\nu_{(CH_2)}$ étaient aussi dédoublées (p. 22).

Katritzky et coll. [70] proposent, pour les vibrations $\nu_{(CCO)}$, l'une des trois fréquences suivantes : 1300, 1265 et 1245 cm^{-1}. La valeur 1265 cm^{-1} correspond à la vibration notée ν_e qui est la vibration de valence de la liaison C-(C_6H_4X) couplée avec le noyau benzénique et avec la vibration de valence ν_{C-R}. Les autres vibrations des liaisons C-C-C n'ont pu être situées en raison de la complexité des spectres.

Une vibration de déformation du groupement COR pourrait apparaître pour les solutions dans le sulfure de carbone à 586 $\pm$ 3 cm^{-1}, pour les disques de bromure de potassium à 599 $\pm$ 3 cm^{-1}.

Les vibrations CCl et CBr des acétophénones substituées sur le groupement méthyle sont discutées dans le paragraphe suivant.

f) *Groupements CCl et CBr.*

La vibration de valence ν_{CCl} des α.chloro *p*.nitrotoluène et αα'.dichloro *p*.xylène est attendue dans le voisinage de celle de l'α.chlorotoluène ; dans ce dernier composé, Lebas [85] l'a située à 700 cm^{-1}, Bellanato et Schmid [10] à 682 cm^{-1}. Pour les *p*.$NO_2C_6H_4CH_2Cl$ et *p*.$C_6H_4(CH_2Cl)_2$, on pourrait leur affecter respectivement les absorptions à 712 et 698 cm^{-1}, et pour les deux isomères de rotation de l'α.chloro *p*.aminoacétophénone, les bandes à 754 et 787 cm^{-1}.

Les deux vibrations de déformation de ce groupement CCl n'ont pas été attribuées.

Les vibrations CBr se situent en-dessous de 670 cm^{-1}, dans une région du spectre que nous n'avons pas étudiée.

g) *Groupement C—C≡N.*

Dans les *p*.nitro et *p*.chlorophénylacétonitriles, le groupement C—C≡N donne naissance à des bandes infrarouges vers 2250 cm^{-1} dues à la vibration de valence $\nu_{C\equiv N}$, la vibration de déformation de cette liaison apparaît à 531 cm^{-1} dans le spectre de la molécule *p*.$ClC_6H_4CH_2CN$.

Les vibrations de la liaison C—C n'ont pas été situées.

II. — SUBSTITUANTS NE POSSÉDANT PAS DE VIBRATEUR CH ALIPHATIQUE

1. - Groupement NO_2.

Le groupement NO_2 possède six vibrations fondamentales internes : deux vibrations de valence et quatre vibrations de déformation.

Pour les vibrations de valence fondamentales, le travail d'ensemble le plus récent est celui de Katritzky et Simmons [72] ; il traite de vingt-neuf nitrobenzènes substitués en para dont treize

figurent parmi les vingt que nous avons analysés. Les écarts de fréquence existant entre nos résultats et ceux de ces auteurs sont imputables à la différence d'état physique des échantillons ; les attributions que nous proposons coïncident avec les leurs : $\nu_a = 1522 \pm 16$ cm^{-1} (seul le *p*.dinitrobenzène fait exception : $\nu_a = 1560$ cm^{-1}) et $\nu_s = 1345 \pm 12$ cm^{-1}.

Les harmoniques 2 ν_s et 2 ν_a apparaissent dans la majorité des spectres à 2688 ± 16 cm^{-1} et 3027 ± 37 cm^{-1}, la seconde pouvant se superposer au massif $\nu_{CH\ aromatique}$. La vibration de combinaison $\nu_s + \nu_a$ à 2859 ± 23 cm^{-1} est assez intense.

La position de la vibration de déformation symétrique a été très discutée. En 1946, Lenormant et Clément [92] la situent vers 900 cm^{-1} par comparaison avec la vibration δ_s du groupement CO_2 des ions carboxyliques. Wittek [148], dans son étude des nitrobenzènes effectuée en 1942, assigne les raies Raman intenses de cette région à la vibration de valence $\nu_{C-(NO_2)}$ couplée avec le noyau benzénique (vibration ν_d), mais n'attribue pas la vibration $\delta_{s(NO_2)}$. A sa suite, tout récemment, Green, Kynaston et Lindsey [45], Brandmüller et coll. [11] affectent à la vibration ν_d les bandes d'absorption et les raies de diffusion qu'ils observent à 850 cm^{-1}, tandis qu'ils placent la vibration $\delta_{s(NO_2)}$ vers 670 cm^{-1}. En opposition, Lecomte [91], considérant une série de corps CH_3X (X de masse croissante : NH_2, OH, CN, SH, Cl, NO_2, Br, I), après avoir situé la vibration de valence $\nu_{C-(NO_2)}$ du nitrométhane à 658 cm^{-1}, adopte pour $\delta_{s(NO_2)}$ l'attribution de Lenormant et Clément [92]. On peut ajouter la remarque suivante : l'azote du groupement NO_2 ayant une masse voisine de celle de l'oxygène, les vibrations $\nu_{s(NO_2)}$ et $\delta_{s(NO_2)}$ de même symétrie ne sont pas pures et se rapprochent. On est conduit ainsi à situer la vibration $\delta_{s(NO_2)}$ à 857 ± 8 cm^{-1} en accord avec la récente monographie du nitrobenzène de Wilcox et coll. [128, 143]. Signalons enfin qu'entre l'état solide et l'état dissous, on observe bien l'augmentation de fréquence caractéristique d'une vibration de déformation.

Une vibration de balancement dans le plan (rocking ou $r''_{(NO_2)}$) a été généralement située à 535 cm^{-1} environ [7, 11, 45, 128, 143]. Dans tous les composés nitrés étudiés dans cette région, une bande existe à 532 ± 9 cm^{-1} ; seul le *p*.dinitrobenzène absorbe à 515 cm^{-1}.

C'est à une vibration de balancement hors du plan que nous affectons l'absorption assez intense vers 740 cm^{-1} observée dans la majorité des composés nitrés. Cette attribution est confirmée là encore par la comparaison des spectres à l'état dissous et à l'état solide.

La quatrième vibration de déformation se situe vraisemblablement en dehors de notre domaine spectral.

Des absorptions visibles dans les spectres de la plupart des composés nitrés existent vers 1400 et 1600 cm^{-1} ; elles correspondent vraisemblablement aux vibrations de combinaison : $r'' + \delta_s$ et $\gamma + \delta_s$ respectivement.

2. - Groupement NH_2.

Nous avons analysé les spectres de quinze anilines $p.XC_6H_4NH_2$. Trois d'entre elles, complètement insolubles dans le tétrachlorure et le sulfure de carbone (X représentant OH, $COCH_2Cl$, AsO_3H_2) n'ont été étudiées qu'à l'état solide dispersé dans le bromure de potassium ; quelques autres peu solubles (X représentant NO_2, CN...) ont été examinées en solution très diluée et à l'état solide.

Après de nombreux auteurs [68, 91], nous avons situé les vibrations de valence $\nu_{a(NH_2)}$ et $\nu_{s(NH_2)}$ respectivement à 3486 ± 25 cm^{-1} et 3400 ± 18 cm^{-1} pour les anilines étudiées à l'état dilué dans un solvant non polaire.

Dans le chloroforme, chacune de ces absorptions se dédouble : l'un des sous-maxima garde approximativement la même position que dans le tétrachlorure de carbone, l'autre, vers les basses fréquences, apparaît, soit comme une dissymétrie, soit avec une intensité plus grande que le premier (fig. 20). Dans le cas de l'aniline, ce phénomène, déjà remarqué par Krueger et Thompson [83], a été interprété récemment par Moritz [102] comme provenant de l'apparition d'un complexe moléculaire par liaison hydrogène du chloroforme sur l'azote du groupement aminé. Whetsel [140] étudiant les harmoniques 2 $\nu_{s(NH_2)}$ et 2 $\nu_{a(NH_2)}$ des anilines en solution dans le tétrachlorure de carbone et le chloroforme, aboutit à une conclusion analogue, vérifiée par le déplacement de l'harmonique 2 ν_{CH} du chloroforme. Nos résultats confirment cette hypothèse ; de plus, ils montrent que toutes les anilines se comportent d'une façon analogue, mais que la proportion de molécules associées décroît avec l'électronégativité du substituant, indiquant que l'azote devient moins basique.

La vibration de déformation $\delta_{s(NH_2)}$ se trouve à 1621 $\pm$ 4 cm^{-1}, son harmonique 2 δ_s se manifeste à 3211 $\pm$ 9 cm^{-1}.

A la suite des travaux de Califano et Moccia [17] et de Evans [26], nous attribuons les bandes à 1055 $\pm$ 6 cm^{-1}, visibles dans quelques composés, à une vibration de balancement du groupement NH_2 autour de la liaison C—N, vibration que Tsuboi [133] avait cru pouvoir situer à 1115 cm^{-1} dans l'aniline. Une absorption générale très large vers 500-800 cm^{-1} dans les spectres des composés en solution concentrée, non visible dans les spectres des anilines à l'état dilué, serait due à une autre vibration de balancement [26, 133].

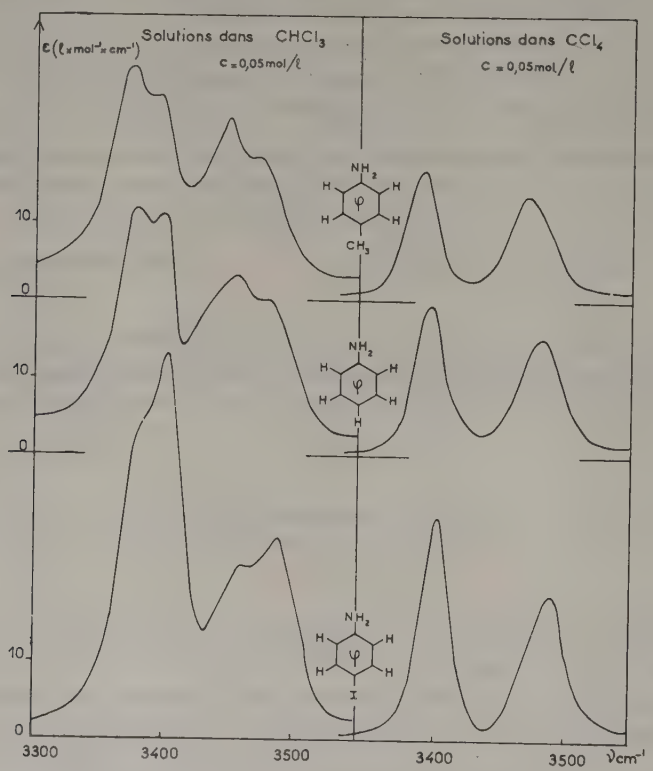


FIGURE 20. — Influence des solvants sur les vibrations de valence $\nu_{s(NH_2)}$ et $\nu_{a(NH_2)}$ de quelques anilines. Prisme LiF. Fente spectrale $\simeq$ 6 cm^{-1}.

3. - Groupements SH et OH.

En solution diluée dans le tétrachlorure de carbone, la vibration de valence ν_{SH} des quatre benzénethiols étudiés se trouve à 2588 $\pm$ 4 cm^{-1}, une bande vers 2570 cm^{-1} est due aux vibrateurs SH associés par liaison hydrogène [39, 41, 58, 59, 106, 123].

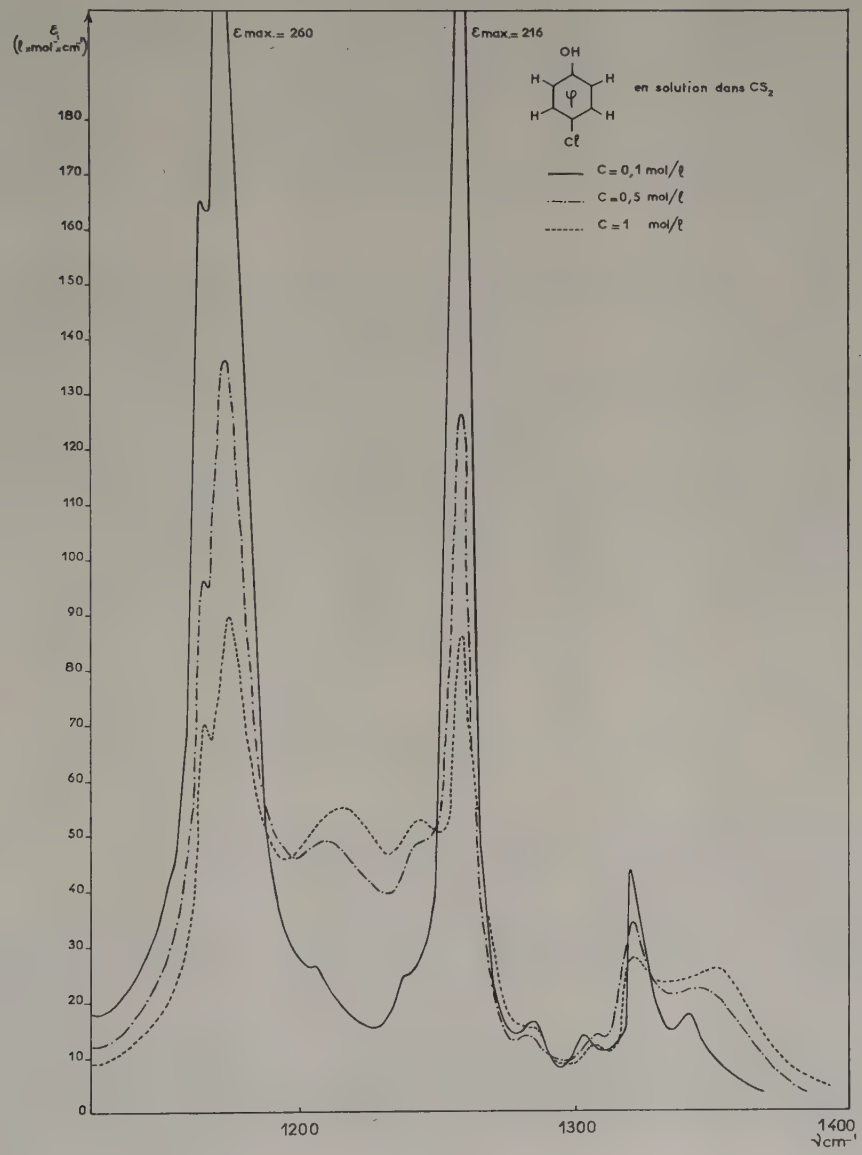


FIGURE 21. — Influence de la dilution sur le spectre du *p*.chlorophénol. Région 1125-1350 cm^{-1}. Solution dans le sulfure de carbone. Prisme NaCl. Fente spectrale $\simeq$ 3 cm^{-1}.

Les neuf phénols que nous avons analysés présentent à 3602 ± 11 cm^{-1} une absorption intense correspondant à la vibration de valence ν_{OH} des molécules isolées [8, 54, 91]. Vers les basses fréquences, une large bande caractéristique des groupements OH engagés dans une liaison hydrogène l'accompagne.

Une vibration de déformation δ_{SH} est assignée sans ambiguïté à l'absorption de fréquence 916 ± 2 cm^{-1} [39, 41], en accord avec les attributions proposées pour le benzènethiol [123] et le *p*.chlorobenzènethiol [106] ; la seconde n'a pas été située.

Les vibrations de déformation δ_{OH} ont été très discutées. En particulier, Mecke et Rossmy [101] étudiant quelques phénols, entre autres les *p*.iodo et *p*.nitrophénols et leurs homologues deutériés sous différents états physiques, ont admis le couplage d'une vibration δ_{OH} avec une vibration du noyau benzénique pouvant être la vibration ν_{14} ; ils lui font correspondre deux bandes vers 1180 et 1330 cm^{-1} ; des absorptions de fréquences légèrement plus élevées correspondraient aux vibrations δ_{OH} des molécules associées. Pour le phénol, Evans [27] a donné une attribution comparable de la vibration δ_{OH}, en outre, il situe la seconde vibration γ_{OH} vers 300 cm^{-1} ; en 1961, Green [43] assigne à la vibration δ_{OH} la fréquence 1180 cm^{-1}, tandis qu'il fait correspondre le doublet 1332-1344 cm^{-1} à une résonance de Fermi entre la vibration ν_{14} et la combinaison $\nu_{16b} + \nu_{10a}$ et n'attribue pas la seconde vibration γ_{OH}.

Nous avons fait une analyse de l'influence de la dilution dans la région 1160-1360 cm^{-1} sur le spectre du phénol et de ses dérivés paradisubstitués suffisamment solubles dans le sulfure de carbone (à titre d'exemple, nous avons représenté dans la figure 21 les spectres du parachlorophénol à différentes concentrations). Les trois bandes vers 1170, 1255 et 1320 cm^{-1}, simples en solution diluée, se dédoublent en solution concentrée, les seconds maxima étant situés vers 1210, 1235 et 1340 cm^{-1}. La vibration de fréquence 1255 cm^{-1}, qui s'abaisse dans le complexe moléculaire, est une vibration de valence ν_{C-OH}, les deux bandes dont la fréquence s'élève sont liées à des vibrations de déformation. Aucune perturbation importante n'apparaît dans la fréquence des vibrations connues du noyau benzénique des phénols, la vibration ν_{14} n'ayant cependant pas été située (cf. p. 39) ; il est donc difficile d'admettre un couplage du vibrateur OH avec le cycle.

L'étude de la région de 300 cm^{-1} n'a pas été faite.

4. - Groupement C≡N.

Nous avons examiné neuf benzonitriles *p*.XC_6H_4CN. Certains, très peu solubles, ont été étudiés en disque de bromure de potassium.

En accord avec tous les auteurs [91] et en particulier avec Sandorfy et coll. [15] et avec Mander et Thompson [96], nous avons attribué à la vibration de valence $\nu_{C\equiv N}$ la bande située à 2230 ± 8 cm^{-1}.

Une vibration de déformation $\delta_{C\equiv N}$ donne naissance à une bande à 552 ± 11 cm^{-1}. Pour la benzonitrile, Kahane-Paillous [62] a proposé une attribution analogue, tandis que Green [44] a affecté l'absorption à 548 cm^{-1} à une vibration de noyau couplée avec le substituant, vibration $\nu_{d'}$ (p. 41).

Rappelons que, dans la molécule *p*.$ClC_6H_4CH_2CN$, on a situé les vibrations $\nu_{C\equiv N}$ et $\delta_{C\equiv N}$ à 2254 et 531 cm^{-1}.

5. - Groupement COCl.

Nous avons étudié cinq dérivés $p.XC_6H_4COCl$.

La vibration de valence ν_{CCl} est à 880 $\pm$ 10 cm^{-1}, comme dans le chlorure de benzoyle [18, 40].

La vibration $\nu_{C=O}$ donne naissance à un doublet à 1756 $\pm$ 14 et 1782 $\pm$ 9 cm^{-1}. L'influence des solvants a été analysée sur le chlorure de *p*.méthoxybenzoyle pour lequel les deux maxima ont une intensité comparable (fig. 22). Les modifications de l'aspect du spectre avec la nature du solvant rappellent le comportement du chlorure de benzoyle [40] et ne sont pas contraires à l'hypothèse d'une résonance de Fermi entre l'harmonique 2 ν_{CCl} et la vibration $\nu_{C=O}$.

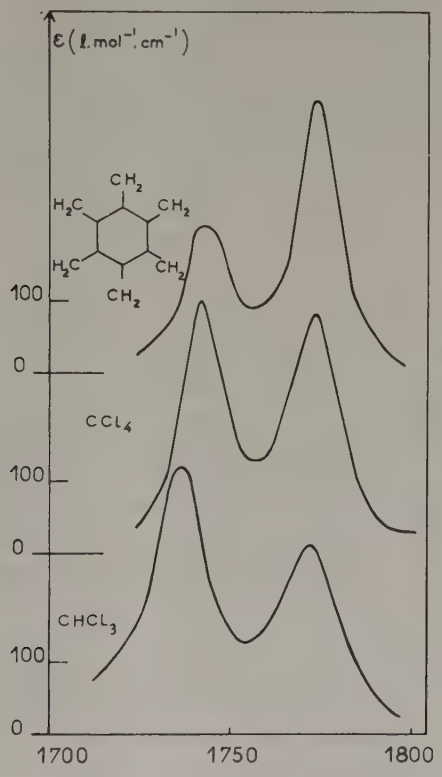


FIGURE 22. — Influence des solvants sur le doublet 1742-1773 cm^{-1} du chlorure de *p*.méthoxybenzoyle. Prisme F_2Ca. Fente spectrale $\simeq$ 3 cm^{-1}.

Une vibration de déformation du groupement COCl est probablement responsable d'une raie Raman intense située entre 439 et 486 cm^{-1}.

Quant à l'absorption enregistrée vers 750-780 cm $^{-1}$ par Yoshida [149], nous ne l'avons pas retrouvée dans le spectre du chlorure de *p*.chlorobenzoyle : elle appartient sans doute à l'acide *p*.chlorobenzoïque produit par l'hydrolyse du composé initial. Cette remarque nous fait penser que, dans les autres composés où une absorption apparaît dans cette région, celle-ci correspond à d'autres vibrations (appendice II).

Les trois vibrations restantes de ce groupement n'ont pas été situées.

6. - Groupement $CONH_2$.

La *p*.nitrobenzamide, insoluble dans le tétrachlorure et le sulfure de carbone, n'a été examinée qu'à l'état solide dispersé dans le bromure de potassium. Les absorptions à 3481, 3418, 3348, 3294, 1676, 1595 et 1410 cm^{-1} appartiennent sans doute au groupement $CONH_2$.

7. - Groupements ONa et AsO_3H_2.

Ces groupements n'ont donné lieu à aucune attribution.

CHAPITRE II

BANDES PROPRES AU NOYAU AROMATIQUE

Nous étudierons surtout les régions 400 - 1600 cm^{-1} et 3000 - 3200 cm^{-1}. Pour la région 1600 - 3000 cm^{-1} qui correspond principalement à des bandes de combinaison, nous avons, sans les discuter, relevé dans l'appendice II quelques attributions, dérivées de celles données précédemment par Whiffen [141] et Kakiuti [63].

I. — RÉGION 400 A 1600 cm^{-1}.

Dans la région inférieure à 1600 cm^{-1}, on attend toutes les vibrations fondamentales sauf les vibrations de valence ν_{CH}. Les vibrations de déformation, dans le plan et hors du plan, des substituants considérés comme ponctuels, ne seront pas envisagées ici. Les attributions que nous proposons pour les autres vibrations sont rassemblées dans le tableau VII qui permet de les comparer avec les principaux travaux récents (1). Nous y avons fait figurer les suites E et D dont les limites inférieures sont au-delà de 400 cm^{-1} ; leur détermination repose essentiellement sur les données de la spectrographie Raman. Dans la majorité des cas, nous sommes en accord avec les résultats déjà proposés, soit à partir de comparaisons entre composés de structure voisine [39, 41, 52, 69, 71, 113, 129, 130, 143], soit à partir de calculs de vibrations [118, 121].

Pour un certain nombre de vibrations, nous n'avons fait que généraliser les attributions que nous avions déjà indiquées [41]. Les vibrations ν_4, ν_{11}, ν_{10a}, ν_{18a}, ν_{15}, ν_{9a}, ν_3, ν_{19b}, ν_{19a}, ν_{8b} et ν_{8a} ne seront pas discutées de nouveau ; dans le tableau VII, nous avons mentionné les limites extrêmes de la région où nous les avons trouvées. Il nous reste à étudier maintenant les vibrations de déformation CH hors du plan — ν_5 et ν_{17a} — les vibrations de noyau hors du plan — ν_{16a} et ν_{16b} — les vibrations de noyau dans le plan — ν_{6b} et ν_{14} — les vibrations de noyau couplées avec le substituant.

1. - Vibrations de déformation CH hors du plan : ν_5 et ν_{17a}.

Précédemment [41], nous avions formé une suite unique de fréquences vers 930 - 950 cm^{-1} (suite V). Cependant, dans la majorité des composés, deux faibles absorptions sont visibles dans cette région ; nous pensons donc, en accord avec plusieurs auteurs [11, 52, 107, 121, 129, 130], pouvoir distinguer deux suites (V et V'), correspondant aux deux vibrations de déformation hors du plan ν_5 et ν_{17a}. L'une d'entre elles peut être masquée cependant par une absorption attribuée au substituant ; c'est le cas en particulier pour les acétophénones et les benzoates. La vibration ν_{17a} appartenant dans

(1) Nous n'avons pas rappelé dans ce tableau les attributions des travaux des pionniers Kohlrausch [48, 65, 73, 74, 107] et Lecomte [23, 90].

les dérivés D_{2h} ou C_{2v} à la symétrie A_u ou A_2 est en théorie inactive en infrarouge (1), elle est permise dans les composés pour lesquels le substituant ne peut plus être considéré comme centré sur l'axe.

2. - Vibrations de noyau hors du plan : ν_{16a} et ν_{16b}.

La vibration de noyau hors du plan ν_{16b}, de symétrie B_{1u} ou B_2 selon que le composé envisagé a ses deux substituants identiques ou non, est toujours active en infrarouge. Nous lui avons fait correspondre les absorptions souvent intenses comprises entre 440 et 530 cm^{-1} (tableau VII, fig. 3 et 4).

Au contraire, la vibration ν_{16a}, de symétrie A_u ou A_2 (fig. 2), n'est permise en infrarouge que si l'un des substituants n'est pas centré sur l'axe. Nous lui avons attribué les raies Raman et les bandes infrarouges peu intenses visibles dans quelques cas autour de 400 cm^{-1} (suite D).

TABLEAU VII

Attribution des suites de la région 400-1600 cm^{-1}.

N° des suites	Région en cm^{-1}	Whiffen et coll. [113, 129, 130]	Schmid et coll. [11, 121]	Katritzky et coll. [69, 71]	Jakobsen [52]	Garrigou-Lagrange et coll. [41]	Présent travail
E	210 - 470	7 *a*	1		6 *a*		*c* (1)
D	375 - 440	16 *a*	16 *a*		16 *a*		16 *a*
C	440 - 530	16 *b*	11 (2)		16 *b*		16 *b*
B	430 - 750	13			12		*d'* (1)
A	610 - 660	6 *b*	6 *b*		6 *b*		6 *b*
I	670 - 725	4	4		4	4	4
II	670 - 870	6 *a*	6 *a*		1	*d* (1)	*d* (1)
III	795 - 890	11 ou 17 *b*	17 *b*	11 ou 17 *b*	11	11 ou 17 *b*	11
IV	810 - 860	10 *a*	10 *a*		10 *a*	10 *a*	10 *a*
V	920 - 970	5	5		5	5	5
V'	940 - 985	17 *a*	17 *a*		17 *a*		17 *a*
VI	995 - 1030	18 *a*	18 *a*	18 *a*	18 *a*	18 *a*	18 *a*
VII VIII	1045 - 1305	1 et 12	7 *a* et 13	*e* et *e'* (1)	20 *a* et 7 *a*	*e* et *e'* (1)	*e* et *e'* (1)
IX	1080 - 1130	15 ou 18 *b*	15	15 ou 18 *b*	15	15	15
X	1150 - 1185	9 *a*	9 *a*	9 *a*	9 *a*	9 *a*	9 *a*
	$\simeq$ 1260	14	14 (3)		— (4)		
XI	1280 - 1325	3	3	3	3	3	3
XII XIII	1375 - 1435	19 *b*	19 *b*	19 *b*	19 *b*	14 19 *b*	19 *b*
XIV	1465 - 1520	19 *a*	19 *a*	19 *a*	19 *a*	19 *a*	19 *a*
XV	1545 - 1605	8 *b*	8 *b*	8 *b*	8 *b*	8 *b*	8 *b*
XVI	1545 - 1620	8 *a*	8 *a*	8 *a*	8 *a*	8 *a*	8 *a*

(1) Pour la signification des notations : *c*, *d'*, *d*, *e* et *e'* et l'utilisation que nous en faisons, voir la discussion p. 38.

(2) Schmid et coll. [11, 121] placent la vibration ν_{b16} vers 160 cm^{-1}. On peut se demander s'il ne s'agit pas d'une erreur de notation.

(3) Schmid et coll. [11, 121] proposent deux attributions possibles pour la vibration ν_{14} : vers 1620 ou 1260 cm^{-1} selon l'hypothèse de départ utilisée.

(4) Jakobsen [52] situe la vibration ν_{14} des phénols entre 1340 et 1390 cm^{-1}.

(1) Il arrive en fait que des vibrations théoriquement interdites apparaissent dans les spectres infrarouges des composés même en solution dans des solvants inertes.

3. - Vibration de noyau dans le plan ν_{6b}.

La vibration ν_{6b} est active en infrarouge pour les dérivés $p.C_6H_4XY$, en Raman dans tous les cas. Comme tous les auteurs, nous pensons qu'elle est responsable d'une raie Raman vers 630 cm^{-1}, à laquelle correspond souvent une bande infrarouge (suite A).

4. - Vibration de noyau dans le plan ν_{14}.

La position de la vibration ν_{14} a été fort discutée. Dans le benzène, interdite à la fois en Raman et en infrarouge, elle ne peut être déterminée que par le calcul.

D'après l'étude d'un grand nombre de benzènes partiellement ou totalement deutériés, Ingold et coll. [4] la situent à 1648 cm^{-1}, Mair et Hornig [95] à 1310 cm^{-1}, Brodersen et Langseth [14] à 1327 cm^{-1}. Basant un calcul de vibrations sur le champ de force d'Urey-Bradley, Califano et Crawford [16], en 1960, se rallient à l'attribution d'Ingold, tandis que Scherer et Overend [120] en 1961, utilisant un meilleur degré d'approximation, reviennent aux conclusions de Mair et Hornig.

Nous-mêmes, en accord avec l'attribution donnée par Lebas [85] pour les dérivés monosubstitués et orthodisubstitués du benzène, avions pensé pouvoir situer la vibration ν_{14} vers 1400 cm^{-1} (suite XII, tableau 5 de [41]) au voisinage de la vibration ν_{19b}, (suite XIII). Les fréquences constituant ces deux suites correspondent à des absorptions souvent faibles : une combinaison $(\nu_{16b} - \nu_5)$ peut en expliquer certaines. D'autre part, la région de 1200 à 1350 cm^{-1} où l'on attendrait cette vibration dans l'hypothèse de Mair et Hornig [95] est très riche en bandes. Enfin, la région de 1650 cm^{-1} ne contient que des absorptions peu intenses. Il nous semble donc impossible de proposer une attribution de cette vibration.

5. - Vibrations de noyau couplées avec le substituant : ν_c, ν_d, $\nu_{d'}$, ν_e et $\nu_{e'}$.

Après l'étude d'un grand nombre de dérivés benzéniques par spectrométrie Raman, Kohlrausch [73] souligne en 1936 que, si certaines raies se correspondent sans grand changement d'un composé à l'autre, d'autres sont très variables en position. Dans les dérivés monosubstitués du benzène C_6H_5X, il note ces dernières : ν_a, ν_b, ν_c, ν_d et ν_e ; il attribue les deux premières à une vibration de déformation δ_{CX} couplée avec une vibration du noyau benzénique, les trois autres à la vibration de valence ν_{CX} couplée avec les deux vibrations ν_1 et ν_{6a}. Dans les dérivés disubstitués, il remarque aussi que certaines suites se dédoublent.

Pour les dérivés $p.C_6H_4XY$, au lieu d'une seule suite ν_e, Kohlrausch en observe deux : ν_e et $\nu_{e'}$, de fréquence voisine, l'une de celle attribuée à la vibration ν_e du dérivé monosubstitué C_6H_5X, l'autre de la fréquence correspondante du dérivé C_6H_5Y. Il explique ces deux suites ν_e et $\nu_{e'}$ par l'interaction des vibrations de noyau ν_1 et ν_{12} avec les vibrations de valence ν_{CX} et ν_{CY}. Il admet que ces vibrations

complexes varient avec la masse du substituant (fig. 23) ; de même Manneback et Lecomte [97], à propos des éthylènes tétrasubstitués, ont envisagé, entre une vibration ν_{CX} et une vibration de squelette, un couplage variable avec la masse de l'atome X. Nous avons pu généraliser l'attribution de Kohlrausch [73] à l'ensemble des dérivés étudiés.

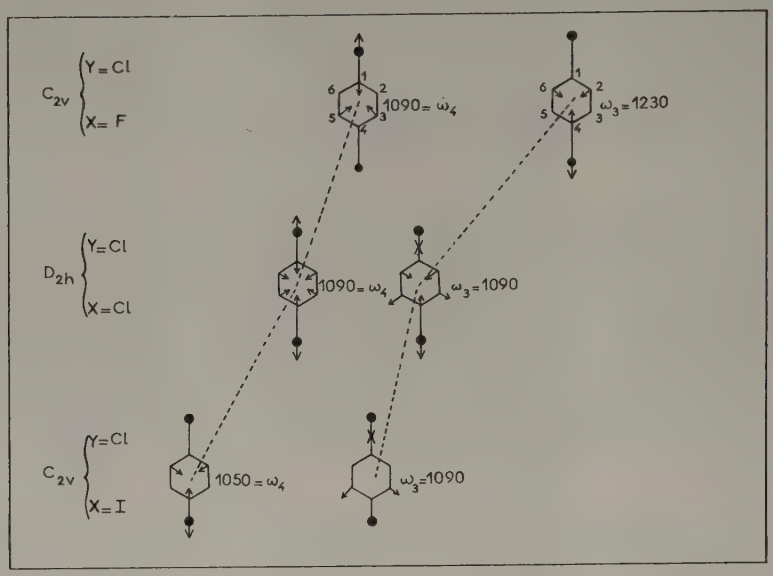


FIGURE 23. — Types de vibrations permettant d'expliquer le déplacement des fréquences des vibrations ω_4 et ω_3 (ν_e et $\nu_{e'}$) selon Kohlrausch [73].

Quantitativement, Kohlrausch [73] remarque que, dans les dérivés monosubstitués du benzène, la vibration ν_d est reliée de façon simple à la valeur : $\nu_0 = 2\pi\sqrt{f/\mu}$, caractéristique du substituant X (f = constante de force de la liaison H_3C—X ; μ = masse réduite calculée par l'équation $1/\mu = 1/12 + 1/m_x$; m_x = masse du substituant X). Dans les dérivés disubstitués, au lieu de la relation empirique valable pour les molécules C_6H_5X : $\nu_d^v = 0{,}350 \cdot 10^6 + 0{,}239\ \nu_0^2$, il propose une relation du même genre : $\nu_d^2 = A + B\ \nu_0^2$, ν_0 se rapportant au substituant X, A et B au substituant Y. Quelques valeurs numériques de ν_0, A et B ont été données par Kohlrausch [73]. Nous en avons déjà calculé d'autres [39, 41] ; elles ont été rassemblées dans le tableau VIII, avec celles de Kohlrausch et quelques nouvelles. Pour les dérivés nitrés, le doute relatif à l'attribution des fréquences correspondant à cette vibration [41] qui résultait de la mauvaise interprétation faite par Wittek [148] des raies à 850 cm^{-1} (cf. p. 31) est levé par l'étude d'un plus grand nombre de dérivés.

La vibration ν_c [73] serait également une vibration ν_{CX} ou ν_{CY} couplée avec la vibration de noyau ν_{6a}. Active uniquement en Raman dans les dérivés de symétrie D_{2h}, elle correspond aux fréquences rangées dans la suite E.

Les vibrations ν_a et ν_b sont en dehors de notre domaine spectral.

TABLEAU VIII

Constantes utilisées pour le calcul de $\nu_{\tilde{d}}$ (1).

Substituant	ν_0 (cm^{-1})	A.10^{-6}	B
CHO	1185		
OH	1102 [73]	0,620 [41]	0,082 [41]
NH_2	1099 [73]	0,627 [73]	0,079 [73]
F	1077 [73]	0,619 [73]	0,081 [73]
CH_3	1052 [73]	0,574 [73]	0,109 [73]
OCH_3	1037 [41]	0,568 (2)	0,107 (2)
CN	987 [73]	0,511	0,161
$COCH_3$	875	0,490	0,157
Cl	775 [73]	0,463 [73]	0,157 [73]
SH	766 [73]	0,464 [41]	0,155 [41]
NO_2	678	0,400	0,212
$COOCH_3$ / $COOC_2H_5$	660	0,398	0,214
Br	654 [73]	0,410 [73]	0,202 [73]
COCl	650	0,4155	0,180
I	578 [73]	0,380 [73]	0,222 [73]

(1) Les valeurs tirées de la littérature sont suivies de leur référence.

(2) L'augmentation du nombre des composés nous a conduit à modifier légèrement les valeurs données précédemment [41].

Dans les spectres infrarouges des dérivés $p.C_6H_4XY$, on peut distinguer une suite de bandes intenses dont la fréquence, fonction du substituant, varie parallèlement à la vibration $\nu_{\tilde{d}}$ (fig. 24).

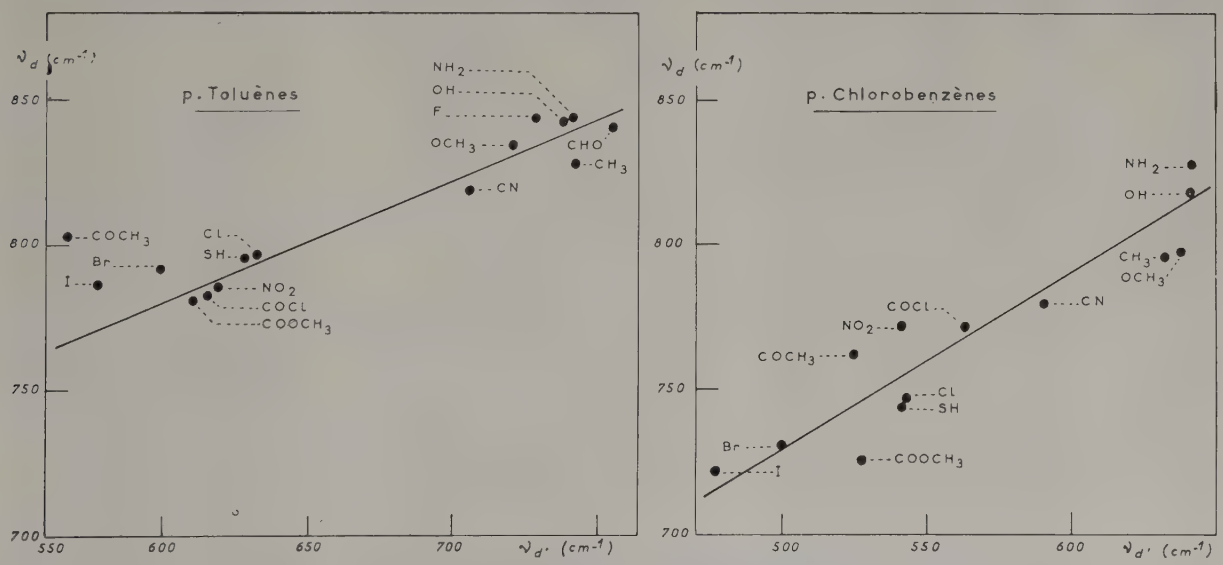


FIGURE 24. — Molécules $p.CH_3C_6H_4X$ et $p.ClC_6H_4X$. Relation $\nu_{\tilde{d}} = f(\nu_{d'})$.

Il semble donc possible d'attribuer cette suite à une vibration du même type que la vibration ν_d, mais antisymétrique par rapport au centre de symétrie des dérivés $p.C_6H_4X_2$, donc à une vibration ν_{CX} couplée avec la vibration ν_{12} (suite B).

La complexité des vibrations ν_c, $\nu_{d'}$, ν_d, ν_e et $\nu_{e'}$ qui correspondent aux vibrations ν_{CX} et ν_{CY} couplées avec les vibrations ν_{6a}, ν_1 et ν_{12} explique que les substituants Cl, Br et I par exemple ne sont pas caractérisés par des fréquences voisines de celles observées dans les dérivés aliphatiques (750, 600 et 500 cm^{-1}), mais par des fréquences très élevées, vers 1090, 1070 et 1060 cm^{-1} respectivement

II. — RÉGION DE 3000 A 3200 cm^{-1}.

Dans l'intervalle 3000-3200 cm^{-1}, nous avons déjà étudié (ch. I) les vibrations $\nu_{CH\ aliphatique}$, les harmoniques et les combinaisons dues à certains substituants telles que l'harmonique 2 $\nu_{a(NO_2)}$ dans les nitrobenzènes. On peut encore attendre, outre les vibrations $\nu_{CH\ aromatique}$, des harmoniques et des combinaisons des vibrations du noyau aromatique lui-même.

On trouvera dans l'article que nous avons publié en 1959 [87] un exemple des combinaisons des vibrations fondamentales ν_{19b}, ν_{19a}, ν_{8b} et ν_{8a} que l'on peut observer dans cette région. Dans l'appendice II sont résumées nos attributions concernant les vibrations de combinaisons ; celles qui apparaissent le plus souvent sont $\nu_{19a} + \nu_{8a}$, $\nu_{8b} + \nu_{8a}$, 2 ν_{8b} et 2 ν_{8a}.

Vibrations $\nu_{CH\ aromatique}$.

Les dérivés paradisubstitués du benzène possèdent quatre vibrateurs CH n'ayant aucun atome commun. Dans l'hypothèse de quatre vibrateurs CH solidaires les uns des autres, on obtient quatre vibrations d'ensemble dont le mode de symétrie et l'activité ont été déjà indiqués (fig. 1). Si le couplage tend vers zéro, on est conduit pour les dérivés dissymétriques $p.C_6H_4XY$, à deux vibrations, l'une caractéristique des liaisons CH en 2 et 6, l'autre des CH en 3 et 5.

On connaît pour les composés paradisubstitués du benzène, quelques monographies dont les résultats concernant la région de 3000 cm^{-1} sont résumés dans le tableau IX (1). Toutes supposent que les vibrateurs CH sont couplés. Nous-mêmes, dans un premier travail [39, 85, 87], avons adopté cette hypothèse ; quelques exemples sont indiqués dans le tableau IX.

Aucune des études précédentes n'est basée sur la structure des bandes à l'état vapeur. Tous les auteurs, par contre, ont largement utilisé les comparaisons entre composés voisins : par exemple, *p*.dideutériobenzène et 1, 2, 4, 5-tétradeutériobenzène [3, 51], dérivés fluorés substitués en para [28, 29, 30], *p*.chlorobenzènethiol et *p*.dichlorobenzène [106], série d'une trentaine de benzènes disubstitués en para [39, 85, 87]. En outre, nous avions pensé que, pour les dérivés $p.C_6H_4X_2$ de symétrie D_{2h}, c'était la vibration ν_2 ou ν_{7a} qui, appartenant au mode Ag, devait être la plus intense en Raman ; en spectroscopie infrarouge, une évaluation très approximative nous avait amenée à conclure, comme l'avait d'ailleurs fait Ingold pour le *p*.dideutériobenzène [3] que la vibration la plus active pour tous les composés paradisubstitués du benzène devait être la vibration ν_{20b} [85, 87]. Un certain nombre de spectres s'expliquaient assez facilement à l'aide de ces considérations ; des difficultés d'interprétation s'élevaient pour d'autres, en particulier pour le *p*.nitrotoluène dont le spectre infrarouge présente deux bandes d'égale intensité à 3048 et 3078 cm^{-1}.

Il nous est apparu depuis que le problème de la prévision des intensités en spectroscopie infrarouge est très complexe. Ainsi, une étude de composés simples, tels que les halogénures de

(1) Dans ce tableau ne figurent pas les études basées sur des spectrogrammes enregistrés avec un appareil trop peu dispersif, équipé d'un prisme en chlorure de sodium par exemple.

méthylène [84] montre que, pour ces molécules dans lesquelles les vibrations ν_{CH} sont pratiquement pures, l'évaluation approchée des intensités relatives, basée sur de simples considérations de symétrie, ne correspond pas aux résultats expérimentaux. C'est pourquoi nous avons repris une analyse détaillée des spectres de la région de 3000 à 3200 cm^{-1}.

TABLEAU IX

Résumé bibliographique des attributions faites dans la région 3000 cm^{-1}.

Mode de symétrie - Dérivés D_{2h}	7 *b* B_{1g} R	13 ou 20 *a* B_{2u} IR	20 *b* B_{3u} IR	2 ou 7 *a* A_g R
p.$C_6H_4D_2$				
[3, 51]	3042	3060	3079	3055
[14]	3040	3048	3075	3055
p.$C_6H_4F_2$				
[28]	3080	3028	3088	3084
p.$C_6H_4(CF_3)_2$				
[30]	3079	3096	3125	3092
p.$C_4H_4N_2$				
[94]	3045	3066	3066	3060
p.$C_6H_4Cl_2$				
[117, 118] (1)	3150	3090	3055	3075
[87]	—	3078	3087	3072
Dérivés C_{2v}	B_1	A_1	B_1	A_1
p.$C_6H_4FCH_3$				
[29]	3071	3043	3069	3071
[87]	—	3068	3040	3071
p.C_6H_4ClSH				
[106]	3050	3050	3078	3060
[87]	—	3068	3081	3053

(1) Certaines révisions doivent être faites dans les attributions proposées : ν_2 et ν_{76} : 3071 cm^{-1} (S. Saëki, *bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1961, 1658).

1. - Analyse qualitative des résultats expérimentaux.

a) *Dérivés p.$C_6H_4X_2$.*

Nous considérerons uniquement les composés dont les spectres Raman et infrarouge sont connus : X représentant les substituants CH_3, Cl, Br, I, D, OCH_3 ; nous y ajouterons la pyrazine [94] qui possède la même symétrie.

Les trois *p*.dihalogénobenzènes sont caractérisés vers 3075 cm^{-1} par une seule bande infrarouge assez large, peu intense ($\varepsilon \simeq 2{,}5$ l. $mole^{-1}$ cm^{-1}) présentant plusieurs sous-maxima plus ou moins

résolus (fig. 12, 13, 14) ; leurs spectres Raman possèdent une seule raie de diffusion, de fréquence voisine. Ces faits sont en faveur de l'hypothèse d'un couplage très faible entre les quatre vibrateurs CH.

Au contraire, on distingue dans le massif d'absorption du *p*.xylène deux bandes fortes à 3017 cm^{-1} ($\varepsilon = 44$ l. $mole^{-1}$ cm^{-1}) et 3044 cm^{-1} ($\varepsilon = 36$ l. $mole^{-1}$ cm^{-1}) (fig. 5) et, dans son spectre de diffusion, deux raies à 3028 et 3053 cm^{-1}. L'harmonique 2 ν_{19a} est attendue vers 3028 cm^{-1}, mais il est difficile d'admettre qu'elle seule soit responsable d'une raie aussi intense. Ces quatre fréquences distinctes semblent donc attribuables aux quatre vibrations fondamentales ν_{CH} dans l'hypothèse d'un fort couplage.

Les spectres Raman du *p*.dideutériobenzène [51] et de la pyrazine [94] présentent deux raies à 3042 et 3055 cm^{-1} d'une part, 3045 et 3060 cm^{-1} d'autre part. Le spectre infrarouge de la pyrazine [94] a une absorption à 3066 cm^{-1} ; celui du *p*.dideutériobenzène se compose d'une forte bande à 3073 cm^{-1} et de trois faibles à 3018, 3031 et 3051 cm^{-1} (fig. 19). Ces spectres seraient donc également en faveur d'un couplage important.

Enfin, le *p*.diméthoxybenzène se caractérise par une raie de diffusion à 3074 cm^{-1} et par deux absorptions infrarouges à 3042 cm^{-1} ($\varepsilon = 17$ l. $mole^{-1}$ cm^{-1}) et 3066 cm^{-1} ($\varepsilon = 14$ l. $mole^{-1}$ cm^{-1}) (fig. 7). Là encore, l'hypothèse d'un couplage des vibrateurs CH semble devoir être retenue.

L'ensemble de ces résultats montre bien la difficulté du problème ; dans certains cas, les vibrateurs CH paraissent assez fortement solidaires, alors que dans les *p*.dihalogénobenzènes en particulier, le couplage serait très faible.

b) *Dérivés* $p.C_6H_4XY$.

L'analyse des spectres des dérivés $p.C_6H_4XY$ est très complexe. Les figures 5 à 17 donnent les massifs d'absorption de quelques familles de dérivés paradisubstitués du benzène en solution dans le tétrachlorure de carbone ; les composés pour lesquels nous n'avons pas pu obtenir les valeurs du coefficient d'extinction moléculaire apparent ε n'y sont pas représentés.

A titre d'exemple, nous discuterons la famille des toluènes (fig. 5). Les toluènes $p.CH_3C_6H_4X$ possèdent tous une bande d'absorption à 3030 $\pm$ 15 cm^{-1}, comparable à la bande à 3029 cm^{-1} du toluène $C_6H_5CH_3$ [36] ; les coefficients d'extinction moléculaire apparents sont assez grands : $\varepsilon = 30 \pm 15$ l. $mole^{-1}$ cm^{-1}, tout en étant plus faibles que celui du toluène : $\varepsilon = 55$ l. $mole^{-1}$ cm^{-1}. Une deuxième bande existe à une fréquence souvent voisine de celle attribuée à la vibration ν_{20b} dans le dérivé monosubstitué correspondant C_6H_5X. Ces faits conduisent à penser que la première absorption serait due aux vibrateurs CH voisins du groupement méthyle, la seconde aux vibrateurs CH voisins du substituant X ; les vibrateurs CH oscilleraient donc indépendamment les uns des autres. Cependant, la première bande monte de 3017 ($X = CH_3$) à 3048 cm^{-1} ($X = NO_2$), ce qui est difficile à expliquer dans cette hypothèse. D'autre part, quand le spectre Raman est connu, les fréquences des raies de diffusion ne coïncident pas toujours avec celles des bandes infrarouges, ce qui donne plus de deux fréquences à attribuer aux vibrations ν_{CH}. L'hypothèse d'un couplage entre les vibrateurs CH doit donc être envisagée.

L'examen des spectres des toluènes ne permet donc pas d'affirmer que les vibrateurs CH sont solidaires ou non les uns des autres : un couplage d'intensité variable avec le substituant X existe vraisemblablement dans tous les cas. Des conclusions analogues seraient tirées de l'étude d'une famille quelconque de dérivés $p.C_6H_4XY$.

2. - Essai d'interprétation théorique.

Nous avons essayé de voir si le calcul des modes de vibration de chaque molécule permettrait de connaître l'importance des couplages intéressant les vibrateurs CH. Comme ces vibrateurs n'ont aucun atome commun, les couplages ne peuvent résulter que de deux facteurs : soit d'une interaction mécanique avec les vibrations appartenant au même mode de symétrie que les vibrations ν_{CH}, soit de l'existence d'un terme d'interaction des différents vibrateurs CH dans la fonction potentielle. Le premier facteur a été étudié par la méthode des perturbations de Bratoz [12, 13]. Dans cette méthode, chaque fréquence se met sous la forme :

$$\nu_i = \nu_i^0 + \frac{1}{2} \sum_k \alpha_{ik}\, \eta_{ik}\, \nu_k^0 = \nu_i^0 + \Delta\nu_i^0,$$

expression dans laquelle ν_i^0 est la fréquence d'une vibration simple supposée isolée, $\Delta\nu_i^0$ les perturbations provenant des autres vibrations de la molécule, α_{ik} et η_{ik} les facteurs de couplage et de résonance entre les vibrations i et k. Pour le second, nous avons appliqué directement la méthode de Wilson [147]. Nous examinerons successivement pour les dérivés symétriques $p.C_6H_4X_2$, puis pour les dérivés dissymétriques $p.C_6H_4XY$, l'influence de ces deux facteurs, après avoir donné dans chaque cas les coordonnées de symétrie.

a) *Dérivés symétriques $p.C_6H_4X_2$.*

α) *Coordonnées de symétrie.*

Nous avons pris comme coordonnées internes les variations des angles et des liaisons. Pour simplifier l'écriture, nous avons posé : $\Delta r = r$, $\Delta\alpha = \alpha$, etc...

Pour les quatre modes de symétrie A_g, B_{1g}, B_{2u} et B_{3u} correspondant aux vibrations planes de la molécule, nous avons adopté les coordonnées de symétrie suivantes :

$$S_1 = \frac{1}{2}(r_2 + r_3 + r_5 + r_6)$$

A_g :

$$S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_1 + s_4)$$

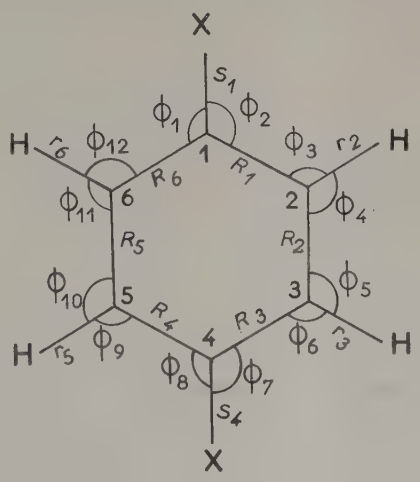
$$S_3 = \frac{1}{2}(R_1 + R_3 + R_4 + R_6)$$

$$S_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(R_2 + R_5)$$

$$S_5 = \frac{1}{2}(\beta_2 - \beta_3 + \beta_5 - \beta_6)$$

$$S_6 = \frac{1}{2}(\alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_5 + \alpha_6)$$

$$S_7 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1 + \alpha_4)$$



$$\alpha_1 = -(\Phi_1 + \Phi_2)$$

$$\omega_1 = \frac{1}{2}(\Phi_1 - \Phi_2)$$

$$\beta_2 = \frac{1}{2}(\Phi_3 - \Phi_4)$$

avec une coordonnée redondante puisque $\Sigma\alpha_i = 0$, c'est-à-dire $2\,S_6 + \sqrt{2}\,S_7 = 0$.

$$
\begin{aligned}
&S_8 = \frac{1}{2}(r_2 - r_3 + r_5 - r_6)\\
&S_9 = \frac{1}{2}(R_1 - R_3 + R_4 - R_6)\\
B_{1g}\ \{\ &S_{10} = \frac{1}{2}(\alpha_2 - \alpha_3 + \alpha_5 - \alpha_6)\\
&S_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\omega_1 + \omega_4)\\
&S_{12} = \frac{1}{2}(\beta_2 + \beta_3 + \beta_5 + \beta_6)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&S_{13} = \frac{1}{2}(r_2 - r_3 - r_5 + r_6)\\
&S_{14} = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_1 - s_4)\\
B_{2u}\ \{\ &S_{15} = \frac{1}{2}(R_1 - R_3 - R_4 + R_6)\\
&S_{16} = \frac{1}{2}(\alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_5 + \alpha_6)\\
&S_{17} = \frac{1}{2}(\beta_2 + \beta_3 - \beta_5 - \beta_6)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&S_{18} = \frac{1}{2}(r_2 + r_3 - r_5 - r_6)\\
&S_{19} = \frac{1}{2}(R_1 + R_3 - R_4 - R_6)\\
B_{3u}\ \{\ &S_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}}(R_2 - R_5)\\
&S_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\omega_1 - \omega_4)\\
&S_{22} = \frac{1}{2}(\beta_2 - \beta_3 - \beta_5 + \beta_6)
\end{aligned}
$$

La coordonnée surabondante a été éliminée par la méthode de Wilson [147].

β) *Interaction entre les vibrations ν_{CH} et les autres vibrations de la molécule.*

Les quatre vibrations ν_{CH} auxquelles correspondent les coordonnées de symétrie S_1, S_8, S_{13} et S_{18} appartiennent à un mode de symétrie différent, et sont donc indépendantes. Les termes de la matrice de l'énergie cinétique G sont calculés à partir des tables de Wilson, Decius et Cross [20, 147].

Pour la matrice de l'énergie potentielle F ([1]), dans une première approximation, on néglige tous les termes d'interaction. Dans ces conditions, les fréquences ν_i^0 sont données par le produit $F_{ii}\,G_{ii}$. Les constantes de force f_r pour chaque vibrateur CH étant les mêmes, les quatre fréquences ν_{CH}^0 calculées sont égales.

Nous avons calculé dans le cas du paradiiodobenzène les perturbations $\Delta\nu_i^0$ apportées à ces fréquences ν_{CH}^0 par les autres vibrations de même classe de symétrie. Les paramètres utilisés sont les suivants :

Masses :

$m_C = 12, \qquad m_H = 1 \qquad m_I = 127.$

Longueurs de liaison :

$R_i = r_{C-C} = 1{,}42$ Å ; $\qquad rs_i = r_{C-H} = 1{,}12$ Å ; $\qquad sr_i = r_{C-I} = 2$ Å.

Angles :

$\Phi_i = 120^o.$

Constantes de force : unités en 10^5 dynes cm^{-1} :

$f_r = 5{,}1 \qquad f_s = 2{,}5 \qquad f_R = 6$
$f_\beta = 0{,}6 \qquad f_\omega = 0{,}1 \qquad f_\alpha = 0{,}8$

On obtient alors pour chacun des modes de symétrie les termes de perturbations suivants :

Symétrie A_g :

$\Delta\nu_{1,2} = 0$; $\Delta\nu_{1,3} = 3{,}1\ cm^{-1}$; $\Delta\nu_{1,4} = 6{,}5\ cm^{-1}$; $\Delta\nu_{1,5} = 0{,}2\ cm^{-1}$; $\Delta\nu_{1,6} = 3{,}5\ cm^{-1}$
d'où $\Delta\nu_i^0 = 13{,}3\ cm^{-1}$.

Symétrie B_{1g} :

$\Delta\nu_{8,9} = 3{,}45\ cm^{-1}$; $\Delta\nu_{8,10} = 10{,}55\ cm^{-1}$; $\Delta\nu_{8,11} = 0{,}1\ cm^{-1}$; $\Delta\nu_{8,12} = 0{,}2\ cm^{-1}$
d'où $\Delta\nu_i^0 = 14.3\ cm^{-1}$.

Symétrie B_{2u} :

$\Delta\nu_{13,14} = 0$; $\Delta\nu_{13,15} = 3{,}1\ cm^{-1}$; $\Delta\nu_{13,16} = 10{,}7\ cm^{-1}$; $\Delta\nu_{13,17} = 0{,}2\ cm^{-1}$
d'où $\Delta\nu_i^0 = 14{,}0\ cm^{-1}$.

Symétrie B_{3u} :

$\Delta\nu_{18,19} = 5{,}4\ cm^{-1}$; $\Delta\nu_{18,20} = 6{,}5\ cm^{-1}$; $\Delta\nu_{18,21} = 0{,}1\ cm^{-1}$; $\Delta\nu_{18,22} = 0{,}2\ cm^{-1}$
d'où $\Delta\nu_i^0 = 10{,}2\ cm^{-1}$.

Les perturbations $\Delta\nu_i^0$ sont très faibles et pratiquement les mêmes pour les quatre modes de symétrie. Elles ne peuvent donc provoquer aucune séparation des fréquences ; celles-ci demeurent très voisines : 3076, 3077, 3076,5 et 3074 cm^{-1}. Des résultats analogues sont obtenus pour tous les autres dérivés $p.C_6H_4X_2$.

([1]) Nous utilisons la notation *f* pour désigner les constantes de force dans le système de coordonnées de valence et F dans notre système de coordonnées de symétrie.

Les spectres qui, comme nous l'avons vu, sont complexes dans l'intervalle 3000-3200 cm^{-1} ne peuvent donc être interprétés uniquement par des interactions mécaniques entre les vibrations ν_{CH} et les autres vibrations de la molécule : on doit faire l'hypothèse d'une fonction potentielle rendant les vibrateurs CH solidaires les uns des autres.

γ) *Etude des constantes de force d'interaction entre les vibrateurs CH.*

Selon que les vibrateurs CH sont en ortho, meta ou para les uns par rapport aux autres, les constantes de force d'interaction mises en jeu seront notées f_o, f_m ou f_p. Les constantes de force F_{ii} relatives aux vibrations ν_{CH}, qui sont des combinaisons linéaires des constantes de force de valence f_r, f_o, f_m et f_p, sont différentes selon le mode de symétrie. On obtient ainsi l'expression de quatre fréquences ν^0_{CH}. Comme on ne dispose d'aucun élément permettant de connaître l'ordre de grandeur ni même le signe des constantes d'interaction, on les calcule à partir des différentes attributions possibles des spectres Raman et infrarouge. On étudie ensuite leurs variations en fonction des molécules et des attributions proposées.

Le tableau X résume les résultats des calculs pour quatre composés. On observe, selon les composés et l'attribution envisagée, des variations de l'ordre de 2 % sur la constante de force principale f_r et de 100 % sur les constantes d'interaction f_o, f_m, f_p.

TABLEAU X

		$\nu_{2(Ag)}$	$\nu_{7b(B_{1g})}$	$\nu_{20a(B_{2u})}$	$\nu_{20b(B_{3u})}$	f_r	f_o	f_m	f_p
$p.C_6H_4(CH_3)_2$	Attribution I	3054	3030	3044	3017	4,97	0	0,040	0,015
	Attribution II	3054	3030	3017	3044	4,97	0,045	— 0,005	0,015
$p.C_6H_4F_2$	Attribution I	3084	3080	3028	3088	5,08	0,06	— 0,045	0,03
	Attribution II	3084	3084	3064	3088	5,09	0,05	— 0,03	0,03
$p.C_6H_4Br_2$		3063	3063	3073	3089	5,09	0,015	— 0,015	— 0,035
$p.C_6H_4D_2$		3055	3042	3048	3079	5.04	0,035	— 0,025	— 0,03

On voit qu'il suffit de faire intervenir des constantes d'interaction très faibles pour expliquer l'allure complexe des spectres. Toutefois, il semble que ces constantes d'interaction varient fortement en valeur relative selon le substituant, ce qui rend très difficile l'attribution. On améliorerait les calculs en tenant compte de l'anharmonicité de la fonction potentielle, mais les corrections seraient probablement du même ordre de grandeur pour toutes les vibrations.

b) *Dérivés dissymétriques* $p.C_6H_4XY$.

Pour ces molécules, les quatre vibrations ν_{CH} se répartissent en deux modes de symétrie, A_1 et B_1. Les coordonnées de symétrie correspondantes sont les suivantes :

$$A_1 \begin{cases} S_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_2 + r_6) \\ S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_3 + r_5) \end{cases} \qquad B_1 \begin{cases} S_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_2 - r_6) \\ S_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_3 - r_5) \end{cases}$$

Dans chaque groupe de symétrie, les deux vibrations sont couplées. Comme les quatre atomes d'hydrogène appartiennent à deux familles différentes, il existe deux constantes de force de valence principales, l'une f_r, relative aux CH voisins du substituant X, l'autre f'_r, relative aux CH voisins du substituant Y.

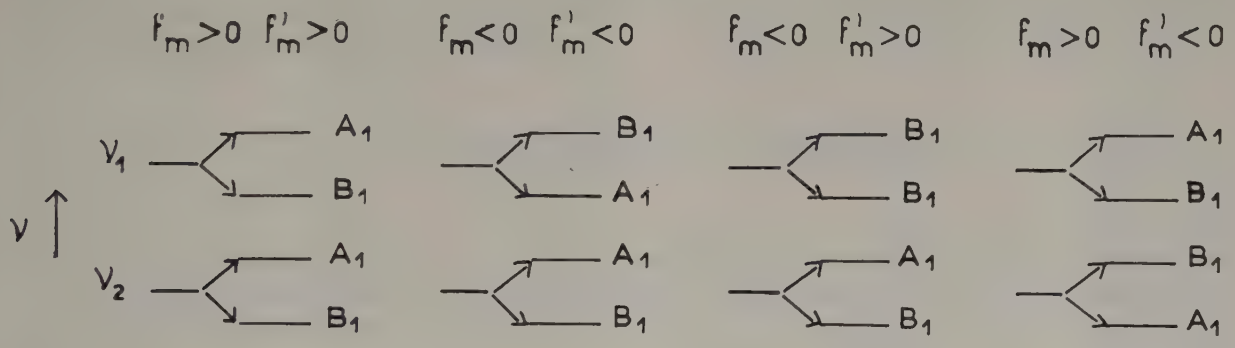
La méthode de Bratoz appliquée à ces composés montre que les perturbations provoquées par les autres vibrations moléculaires sont du même ordre de grandeur que dans les dérivés symétriques.

Pour les constantes de force d'interaction, outre f_o et f_p, il faut distinguer f_m et $f_{m'}$. En effet, les constantes de force caractérisant les CH en position 2 et 6 ou 3 et 5 sont différentes selon que ces vibrateurs sont en ortho du substituant X ou Y.

Le calcul des quatre fréquences nécessite six paramètres. On pouvait espérer en diminuer le nombre en utilisant pour f_r et f'_r les valeurs calculées pour les dérivés symétriques correspondants ; on ne peut le faire, les résultats expérimentaux montrant que les constantes de force principales dépendent du second substituant. Dans ces conditions, le calcul n'a plus de signification. Nous nous bornerons à indiquer l'influence des constantes de force d'interaction sur l'allure du spectre.

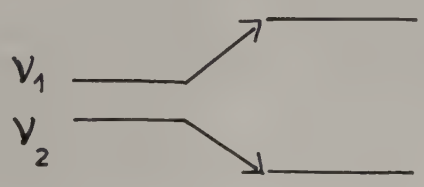
1) Dans l'hypothèse où les constantes d'interaction sont nulles, on attend seulement deux fréquences ν_1 et ν_2, chacune d'entre elles correspondant à la fois à une vibration de symétrie A_1 et à une vibration de symétrie B_1.

2) Si l'on pose $f_o = f_p = 0$; $f_m \neq 0 \neq f_{m'}$, le calcul donne quatre fréquences distinctes provenant de l'éclatement des fréquences ν_1 et ν_2. Selon les signes de f_m et $f_{m'}$, on obtient les dispositions schématisées ci-dessous.

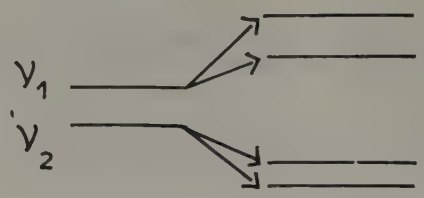


Comme les vibrations les plus actives en Raman sont celles de symétrie A_1, si l'on possède à la fois les spectres Raman et infrarouges, la position des raies de diffusion par rapport aux bandes d'absorption permettrait de connaître les signes de f_m et de $f_{m'}$.

3) Si $f_m = f_{m'} = f_o = 0$ et $f_p \neq 0$ ou $f_m = f_{m'} = f_p = 0$ et $f_o \neq 0$, les deux fréquences ν_1 et ν_2 s'écartent symétriquement.



4) Si $f_m = f_{m'} = 0$ et $f_o \neq 0 \neq f_p$, on a quatre fréquences disposées de la façon suivante : leur attribution à un mode de symétrie déterminé dépend des valeurs respectives de f_o et f_p.



5) Si toutes les constantes de force d'interaction sont différentes de zéro, on obtient encore quatre fréquences. L'une d'entre elles est inférieure à ν_2, une autre supérieure à ν_1, tandis que les deux dernières ont une position intermédiaire non prévisible par la théorie.

Comme pour les dérivés symétriques, l'allure des spectres dépend des constantes de force d'interaction. Toutefois, la multiplicité de ces constantes rend impossible une discussion théorique.

L'ensemble des discussions précédentes montre que l'on ne peut pas espérer une meilleure interprétation du spectre de la région de 3000 cm^{-1} sans compléter l'étude expérimentale : notamment celle des spectres de diffusion par l'emploi d'appareils très dispersifs et par la mesure des facteurs de dépolarisation, et celle des spectres infrarouges par l'examen des harmoniques 2 ν_{CH}.

QUATRIEME PARTIE

FRÉQUENCES ET INTENSITÉS DES ABSORPTIONS EN FONCTION DES PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES

Une molécule étant un système vibratoire qui doit être considéré comme un tout, il est normal que le remplacement d'un substituant X par un autre modifie les fréquences et les intensités des vibrations fondamentales.

On trouve dans la littérature différentes tentatives pour relier les petites variations de fréquence et d'intensité avec la nature des substituants. Nous étudierons successivement les vibrations des substituants, puis celles du noyau benzénique en fonction des propriétés des molécules ; ensuite, nous aborderons le problème des relations entre les fréquences ou les intensités des bandes du substituant et celles du noyau benzénique.

A. — VIBRATIONS PROPRES AUX SUBSTITUANTS

Un très grand nombre de travaux ont été faits pour rendre compte, par les propriétés d'un second substituant, des variations de fréquences et d'intensité des bandes caractéristiques d'un groupement fonctionnel.

Rao et Venkataraghavan [115] ont publié récemment une évaluation statistique des diverses fonctions linéaires empiriques proposées entre les constantes de Hammett [46] et les fréquences ou les intensités des bandes d'un groupement substituant. Indépendamment, Mateos et coll. [99] ont mis en doute la validité de relations analogues pour les intensités intégrées. A l'occasion de travaux sur le groupement méthyle, Forel [32] a pu relier les intensités des vibrations de valence $\nu_{(CH_3)}$ à différentes grandeurs physicochimiques caractérisant la molécule.

Pour les fréquences, nos propres résultats permettent de confirmer l'existence de fonctions linéaires empiriques et de les étendre à d'autres exemples. Nous ne détaillerons cependant pas l'analyse des relations concernant les vibrations $\nu_{C=O}$ des benzoates, des acétophénones et des benzaldéhydes, $\nu_{C\equiv N}$ des benzonitriles, ν_{OH} des phénols, $\nu_{(NH_2)}$ des anilines, $\nu_{(NO_2)}$ des nitrobenzènes, $\nu_{(CH_3)}$ des molécules méthylées [115].

Quant aux intensités, en l'absence de données expérimentales, nous ne discuterons pas la validité des conclusions de Rao [115] et de Mateos [99].

B. — VIBRATIONS PROPRES AU NOYAU AROMATIQUE

Une première analyse sera guidée par l'hypothèse que les substituants agissent sur le noyau aromatique principalement par leur masse et par leur électronégativité. Nous étudierons successivement l'influence de ces deux facteurs sur quelques vibrations. La masse seule ou l'électronégativité seule ne permettant pas d'expliquer les variations de fréquence et d'intensité, nous chercherons des grandeurs représentatives de ces deux termes à la fois. C'est dans cet esprit que nous utiliserons comme éléments de comparaison soit des fréquences caractéristiques des molécules C_6H_5X, soit la grandeur ν_0 qui a servi à Kohlrausch [73] dans le calcul de la fréquence de la raie ν_d, soit des fréquences des dérivés $p.C_6H_4XY$.

1. - Facteur masse.

En 1946, Kohlrausch [48, 49] tente un calcul des vibrations planes de quelques modèles moléculaires fictifs $p.C_6X_2$ (X = H, D, CH_3, Cl, Br), en adoptant pour la constante de force de la liaison C—X une valeur fixe $f = 5{,}1 \cdot 10^5$ dynes/cm. A l'aide des racines trouvées, il trace les courbes des fréquences en fonction de l'expression $\sqrt{1/m}$ en admettant que ces courbes sont continues et que celles appartenant à un même mode de symétrie ne se coupent pas. Cette analyse mathématique conduit dans certains cas, ainsi que Kohlrausch l'a lui-même noté, à des « contradictions manifestes » [39, 41]. C'est ainsi que les attributions proposées par cet auteur pour les vibrations de déformation hors du plan γ_{CH} et dans le plan δ_{CH} [74] ne sont pas basées sur les conclusions théoriques précédentes.

Randle et Whiffen [114] ont étudié la fréquence et l'intensité de la vibration δ_{CH}, ν_{18a}, de quelques dérivés paradisubstitués du benzène, halogénotoluènes et dihalogénobenzènes, en fonction de la masse globale des substituants. Ils ont obtenu des relations linéaires. Nous-mêmes [39] avions construit un graphique analogue pour les fréquences de cette même vibration observée dans une trentaine de composés ; mais des points sont nettement écartés de la droite moyenne.

Jakobsen [52], dans le cas des phénols substitués en para, compare avec la masse des substituants la fréquence de la vibration complexe ν_c (tableau VII). Il trouve des points épars, se groupant autour de deux droites, dont l'une correspondrait aux substituants saturés ; le point représentatif du groupement CHO se trouve cependant sur cette droite. Jakobsen suggère que d'autres facteurs influent sur la fréquence de cette vibration.

La masse du substituant ne joue certainement pas un rôle prédominant. En effet, si l'on considère la famille des toluènes $p.XC_6H_4CH_3$ par exemple, la vibration ν_{11}, déjà étudiée par Margoshes et Fassel [98] dans les dérivés monosubstitués, est responsable d'une absorption à 795 cm^{-1} quand X représente CH_3, à 797 cm^{-1} si X = I et à 810 cm^{-1} si X = NH_2. De même, la vibration ν_{18a} est située à 1022 cm^{-1} si X = CH_3 ou COCl, à 1016 cm^{-1} si X = OH.

2. - Facteur électronégativité.

L'influence de l'électronégativité des substituants a été souvent remarquée. Kross, Fassel et Margoshes [82] ont essayé d'expliquer par l'interaction des orbitales des liaisons π et des liaisons σ du noyau benzénique substitué par un groupement accepteur d'électrons l'élévation de fréquence et la diminution d'intensité de la vibration de déformation CH hors du plan ν_{11}.

Lebas [86] signale que les fréquences des vibrations de noyau ν_{8a} et ν_{8b} des dérivés paradisubstitués du benzène montent sous l'influence des substituants électropositifs : CH_3, NH_2, OH. Katritzky [71] étudiant plusieurs suites de fréquences comprises entre 800 et 1600 cm^{-1} classe les

substituants en différentes catégories : donneurs d'électrons (*d*), accepteurs d'électrons (*a*), halogènes (*x*), etc... Il donne, par exemple, pour la vibration ν_{19a} les intervalles de fréquences observés selon la nature des substituants.

dd,	*da*	1522 - 1504 cm^{-1}	[1511 $\pm$ 4 cm^{-1}]
dx,	*aa*	1502 - 1479 cm^{-1}	[1491 $\pm$ 7 cm^{-1}]
xx,	*xa*	1479 - 1469 cm^{-1}	[1475 $\pm$ 4 cm^{-1}]

Il indique en outre les variations du coefficient d'extinction moléculaire apparent :

dx,	*xx*	185-380 l.mole^{-1} cm^{-1}	[265 $\pm$ 75 l.mole^{-1} cm^{-1}]
xa		100-200 l.mole^{-1} cm^{-1}	[140 $\pm$ 25 l.mole^{-1} cm^{-1}]
da		très variable.	

Nos résultats confirment de telles remarques qualitatives : en général, les substituants électropositifs, à l'inverse des substituants électronégatifs, élèvent les fréquences des vibrations de noyau et abaissent celles des vibrations CH.

Un certain nombre d'auteurs ont tenté de préciser l'influence de l'électronégativité au moyen de relations graphiques empiriques. Nous nous bornerons à envisager les deux vibrations : ν_{16b} et ν_{11} et le massif des vibrations de valence ν_{CH}.

a) *Vibration de noyau* ν_{16b}.

La fréquence de la vibration ν_{16b} a été examinée dans les toluènes par Wilcox et coll. [143], dans les phénols par Jakobsen [52]. Ces auteurs ont essayé d'apprécier les propriétés du second substituant par différentes grandeurs telles que les constantes de Hammett en para, σ_p [46], la constante de résonance de Taft, σ_R [131], l'électronégativité calculée selon la méthode de Wilmshurst, X [145], le moment spectroscopique, *m* [109] ; ils notent que les relations approximativement linéaires qui se dessinent ne sont pas satisfaisantes. Jakobsen [52] considère en outre les charges portées soit par l'atome de carbone du cycle sur lequel est fixé le substituant, soit par le premier atome du substituant, charges qui ont été calculées par Sanderson pour les dérivés monosubstitués [119]. Les points se grouperaient autour de courbes « hyperboliques » ou « paraboliques ».

Nos propres résultats confirment que la comparaison graphique des fréquences ne permet pas de dégager une loi simple, mais seulement une direction de variation, la vibration ν_{16b} apparaissant en particulier comme une fonction décroissante de σ_R.

b) *Vibrations de déformation* γ_{CH} ν_{11}.

Bellamy [9] compare la fréquence de la vibration ν_{11} avec la constante de Hammett σ_p des substituants. Pour les composés à substituants non saturés, on obtiendrait une relation approximativement linéaire, mais aucune relation simple n'existerait si les deux substituants étaient saturés.

Nous-mêmes [39] avons tenté pour une trentaine de dérivés paradisubstitués d'établir un graphique à l'aide de la somme des constantes de Hammett en para σ_p ou en meta σ_m des deux substituants ; les constantes σ_m ont été utilisées parce que les vibrateurs CH se trouvent en positions ortho et meta des substituants. Les points représentatifs sont dispersés : en particulier, il ne nous a pas été possible de retrouver la relation suggérée par Bellamy [9]. Cette vibration est probablement sensible aussi à l'influence de la masse des substituants. Remarquons en outre qu'elle est certainement couplée avec les autres mouvements appartenant au même type de symétrie.

c) *Vibrations de valence* ν_{CH}.

Comme nous l'avons vu, les vibrations de valence ν_{CH}, contrairement aux précédentes, ne sont que très faiblement couplées avec les autres vibrations de la molécule. Dans notre premier travail [39, 85], la fréquence de la plus forte absorption du massif aromatique que nous avions

attribuée alors à la vibration ν_{20b}, a été comparée à la somme des constantes de Hammett σ_m des deux substituants. Le graphique obtenu montre que les substituants électropositifs (σ_m petit), contrairement aux substituants électronégatifs, abaissent cette fréquence. Cependant, le couplage des vibrateurs CH étant variable, on conçoit qu'aucune relation simple ne puisse être trouvée à partir des fréquences, même pour les composés appartenant à une même famille.

Schmid [122] a comparé les intensités des massifs d'absorption de cinq dérivés *p*.disubstitués du benzène avec la constitution chimique du composé et suggéré l'existence de corrélations.

Malgré les difficultés d'attribution, il nous a paru légitime d'étudier l'intensité globale du massif aromatique en fonction des constantes σ_m de Hammett. Cette intensité varie d'un facteur 30, c'est-à-dire 10 fois plus que dans le groupe des monosubstitués [85]. Les substituants électropositifs CH_3, NH_2 et le groupement NO_2, l'exaltent alors que les halogènes la diminuent (1) (tableau IV). Néanmoins, pour les différentes familles, un graphique en fonction de la constante de Hammett σ_m du second substituant ne fait apparaître aucune relation simple ; il en est de même si l'on emploie les charges des atomes de carbone portant le substituant calculées par Sanderson [119].

3. - Comparaison avec les fréquences des dérivés monosubstitués.

Margoshes et Fassel [98], étudiant la vibration ν_{11} des dérivés paradisubstitués du benzène, ont cherché si la fréquence de cette vibration dans les composés *p*.C_6H_4XY était une fonction de celle des dérivés monosubstitués correspondants C_6H_5X et C_6H_5Y. Une comparaison graphique faite pour tous les benzènes paradisubstitués montre une grande dispersion des points ; mais les auteurs notent que les points relatifs aux composés d'une même famille : toluènes, benzoates, ou dérivés nitrés, s'alignent. Dans un premier travail [39], nous avons trouvé que, pour une trentaine de composés, les points se groupent dans une région de pente positive. Si l'on considère séparément chaque famille de composés, on voit se dessiner des droites distinctes, par exemple dans le cas des toluènes, des chlorobenzènes (fig. 25).

En ce qui concerne la vibration ν_{20b} [39], la discussion faite précédemment explique pourquoi aucune relation analogue ne se dessine.

Pour la vibration de noyau ν_{19a}, nous avons pu étendre aux différentes familles de nos dérivés les résultats obtenus pour une trentaine de composés [39]. Des droites approximativement inclinées à 45° et de même ordonnée à l'origine apparaissent, c'est pourquoi on peut cette fois représenter tous les points figuratifs sur un même graphique. Dans la figure 26 sont portées en abscisses la somme $[\nu_{19a}(C_6H_5X) - \nu_{19a}(C_6H_5I)] + [\nu_{19a}(C_6H_5Y) - \nu_{19a}(C_6H_5I)]$ et en ordonnées les fréquences ν_{19a} des dérivés *p*.C_6H_4XY.

Avec les vibrations ν_{16b} et ν_{8a}, des comparaisons semblables ont été effectuées pour certains composés. Les toluènes donnent des fonctions plus régulières que les autres familles. C'est le cas en particulier pour la vibration ν_{8a} ; les points aberrants correspondent souvent à des substituants possédant un groupement C=O.

Ainsi, sans que nous soyons en mesure de proposer une interprétation de cette différence de comportement, selon la vibration considérée, une règle d'additivité existe ou non. Pour certaines vibrations, l'additivité est observée sur une famille de composés et ne l'est pas avec une autre. Ce fait expérimental traduit peut-être l'importance relative des interactions entre les substituants : ainsi, il semble que le groupement CH_3 modifie peu l'influence d'un second substituant.

---

(1) Cependant les dérivés tétrahalogénés *p*.$C_6X_4H_2$; montrent une très forte intensité pour la vibration ν_{CH} (A = 1150 l.mole^{-1} cm^{-2} pour X = Cl, A = 900 l.mole^{-1} cm^{-2} pour X = Br) [139].

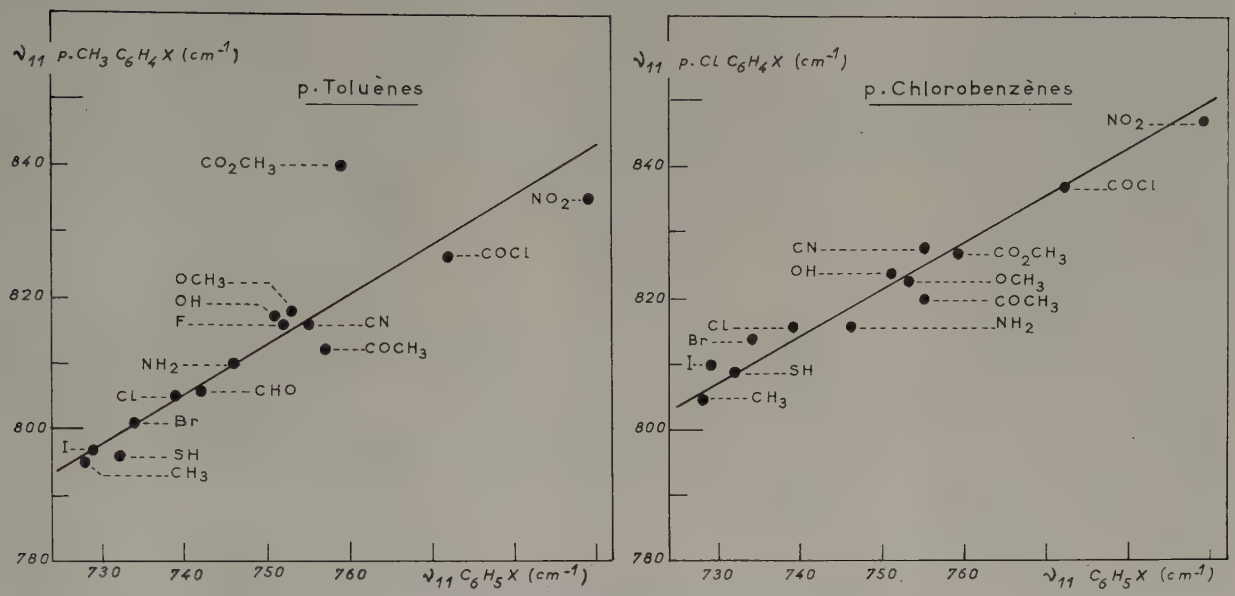


FIGURE 25. — Molécules $p.CH_3C_6H_4X$ et $p.ClC_6H_4X$. Fréquences ν_{11} en fonction de la fréquence ν_{11} du dérivé C_6H_5X.

4. - Relations avec le paramètre de Kohlrausch ν_0.

Dans la discussion relative à la vibration ν_d, nous avons vu que Kohlrausch avait établi une relation empirique : $\nu_d^2 = A + B\nu_0^2$(p. 39). Cette fréquence ν_0 étant liée à la masse et à l'électronégativité du substituant, il a paru intéressant d'utiliser cette grandeur comme terme de comparaison. Ceci a été tenté avec les fréquences ν_c, $\nu_{d'}$, ν_e et ν_{19a} (fig. 27, 28, 29, 30). Les points représentatifs des composés s'alignent assez bien, les points aberrants étant toujours ceux qui correspondent aux substituants ayant un groupement C=O. Pour certaines familles cependant, telles que les anisoles, les nitrobenzènes, les points se dispersent.

5. - Relations entre deux vibrations homologues d'une même molécule.

Nous mentionnerons seulement la comparaison déjà citée entre les fréquences des vibrations ν_d et $\nu_{d'}$ (fig. 24).

C. — RELATIONS ENTRE VIBRATIONS PROPRES AUX SUBSTITUANTS ET VIBRATIONS PROPRES AU NOYAU AROMATIQUE

Flett [31] a cherché dans les toluènes des relations entre les intensités des massifs attribués aux vibrations de valence $\nu_{CH\ aromatique}$ et $\nu_{CH\ aliphatique}$. Il trouve que les points représentatifs se groupent autour de droites à condition de prendre pour certains composés des intensités « négatives », mais ses attributions sont souvent inexactes [32].

En collaboration avec Forel [32], nous avons repris cette comparaison et l'avons étendue aux acétophénones. Les intensités des massifs aliphatique et aromatique sont, en première approximation, des fonctions linéaires l'une de l'autre. Cependant, les points sont mieux alignés dans le cas des toluènes que dans le cas des acétophénones, peut-être parce que, dans ces derniers composés, le groupement CH_3 n'est pas lié directement au cycle benzénique.

Nous n'avons pu trouver aucune autre relation entre les fréquences des vibrations propres aux substituants et celles propres au noyau aromatique.

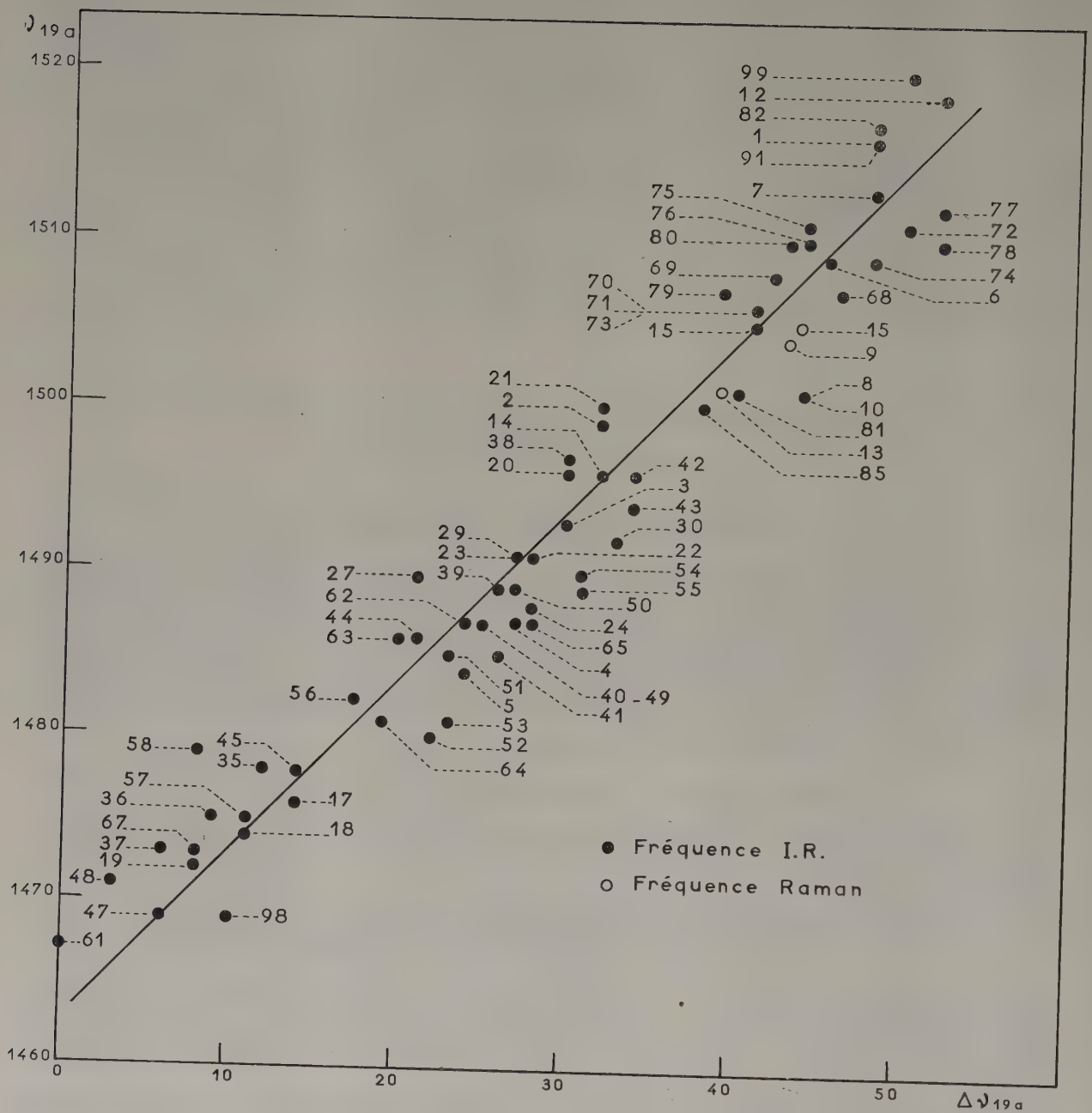


FIGURE 26. — Molécules *p*.C_6H_4XY. Fréquences ν_{19a} en fonction de la somme $[\nu_{19a}(C_6H_5X) - \nu_{19a}(C_6H_5I)] + [\nu_{19a}(C_6H_5Y) - \nu_{19a}(C_6H_5I)]$.

Les composés sont désignés par leur numéro (Tableau I).

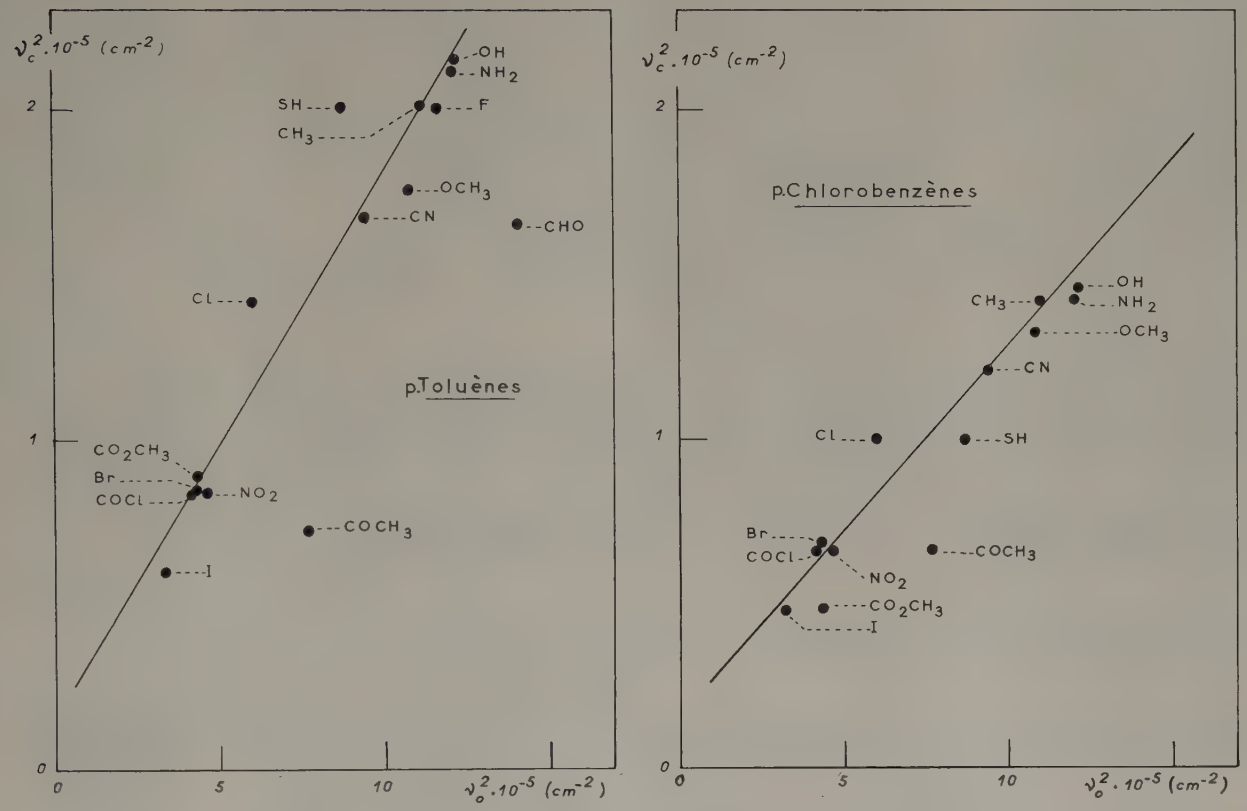


FIGURE 27. — Molécules $p.CH_3C_6H_4X$ et $p.ClC_6H_4X$. Relation $\nu_c^2 = f(\nu_0^2)$.

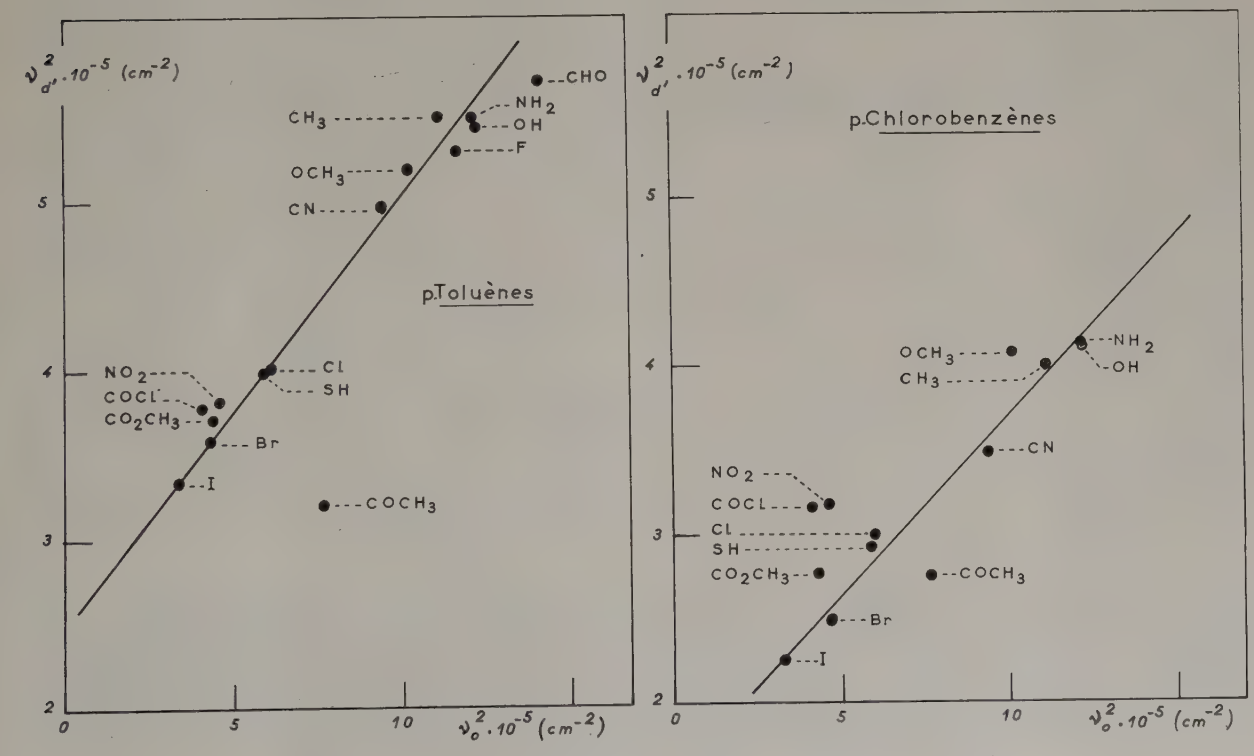


FIGURE 28. — Molécules $p.CH_3C_6H_4X$ et $p.ClC_6H_4X$. Relation $\nu_{d'}^2 = f(\nu_0^2)$.

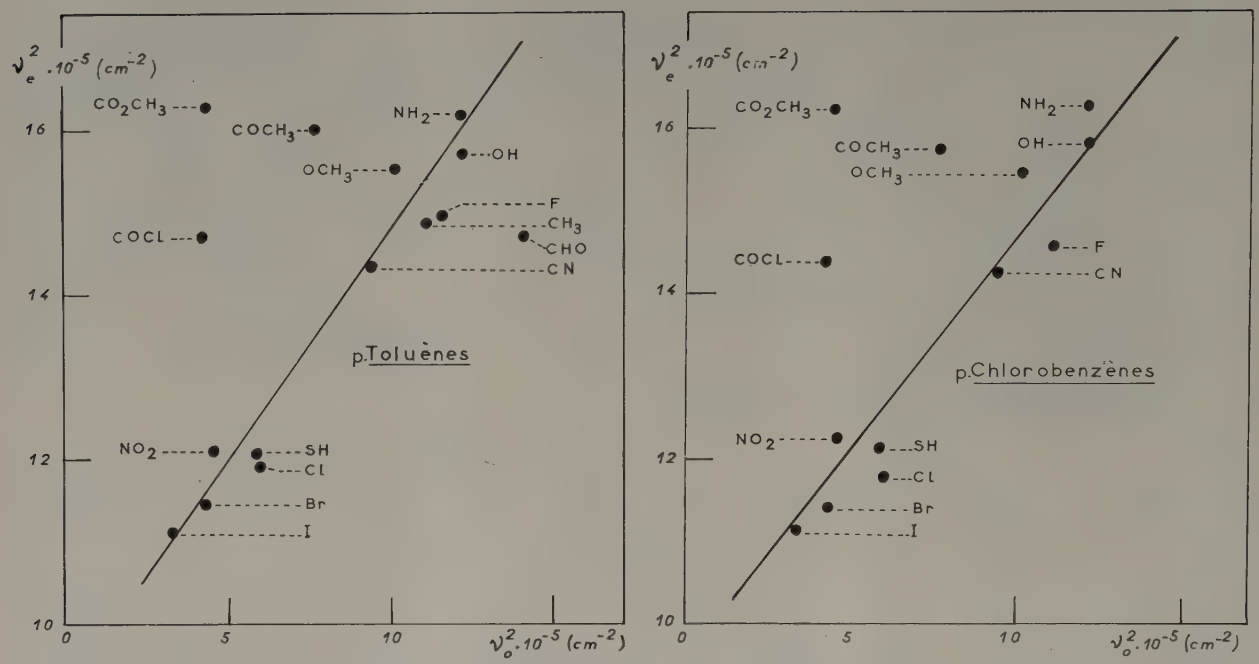


FIGURE 29. — Molécules $p.CH_3C_6H_4X$ et $p.ClC_6H_4X$. Relation $\nu_e^2 = f(\nu_0^2)$.

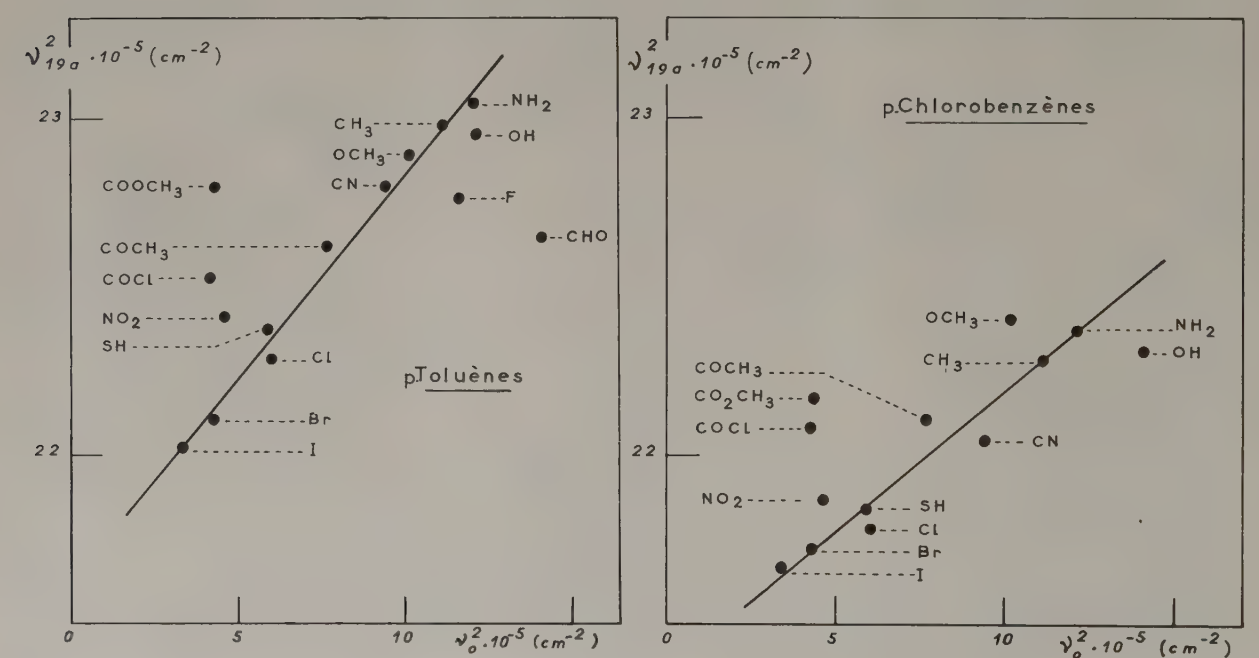


FIGURE 30. — Molécules $p.CH_3C_6H_4X$ et $p.ClC_6H_4X$. Relation $\nu_{19a}^2 = f(\nu_0^2)$.

CONCLUSION

Dans ce mémoire, nous avons fait l'analyse des spectres infrarouges d'une centaine de dérivés paradisubstitués du benzène entre 670 et 3600 cm^{-1} ; pour la moitié, cette étude a été poussée jusqu'à 400 cm^{-1}. Le coefficient d'extinction moléculaire des absorptions de la région de 3000 cm^{-1} a été mesuré, et l'intensité intégrée du massif attribué aux vibrations de valence $\nu_{CH\ aromatique}$ calculée.

Les attributions que nous avons faites concernent, d'une part, les vibrations plus spécialement localisées dans les groupements substituants, d'autre part les vibrations mettant surtout en jeu le noyau benzénique.

Bien que l'étude des substituants n'ait pas été notre but principal, le grand nombre de dérivés examinés nous a permis de comparer utilement les spectres par « familles », c'est-à-dire par groupes de composés possédant un substituant identique.

Pour les vibrations caractéristiques des liaisons CH aliphatiques, l'analyse du groupement méthyle en cours au laboratoire nous a permis de préciser et de corriger de nombreux travaux antérieurs.

En ce qui concerne le groupement NO_2, diverses fréquences avaient été proposées pour la vibration de déformation symétrique δ_s ; nous l'avons située définitivement à 857 ± 8 cm^{-1}. Nous avons localisé vers 740 cm^{-1} une deuxième vibration de déformation : $\gamma_{(NO_2)}$. Enfin, nous avons précisé la position des vibrations de combinaison : $\nu_s + \nu_a$, $2\ \nu_s$, $2\ \nu_a$, $\delta_s + r''$ et $\gamma + \delta_s$.

Pour le groupement NH_2, nous avons généralisé à toutes les anilines substituées en para l'hypothèse de la formation d'un complexe par liaison hydrogène entre le chloroforme et l'azote ; des molécules libres subsistent à côté des molécules associées, en proportion d'autant plus grande que le second substituant est plus électronégatif.

Dans le cas des phénols, nous avons discuté l'attribution des vibrations de déformation δ_{OH}. En employant des concentrations croissantes dans un solvant non polaire, nous avons mis en évidence le dédoublement de trois absorptions liées au groupement OH entre 1170 et 1340 cm^{-1}.

Pour les benzonitriles et le *p*.chlorophénylacétonitrile, nous avons assigné une bande vers 550 cm^{-1} à une vibration de déformation δ_{CN}.

En ce qui concerne les chlorures de benzoyle, nous avons étendu aux molécules $p.XC_6H_4COCl$ l'explication par une résonance de Fermi du doublet vers 1750-1780 cm^{-1}.

Pour les groupements COCl et COOR, nous avons discuté les travaux de Yoshida relatifs à la région 680-800 cm^{-1}. Nous avons adopté les conclusions de cet auteur pour la vibration de déformation des benzoates, $\delta_{(OCO)}$, nous les avons rejetées pour les chlorures de benzoyle.

Les vibrations du noyau aromatique constituaient plus directement notre objet.

En ce qui concerne l'intervalle 400-1600 cm^{-1}, notre étude s'inscrit dans le prolongement de celles de Lecomte, Kohlrausch, Randle et Whiffen, et Lebas. Elle a permis de nombreuses généralisations d'attributions, mais nous n'avons pas pu préciser la position de la vibration de noyau ν_{14}. Nous avons systématisé l'existence de cinq vibrations couplées mettant en jeu les vibrations du

noyau benzénique ν_1, ν_{12} et ν_{6a} et les vibrations de valence ν_{CX} et ν_{CY}, X et Y représentant les substituants considérés chacun comme un tout. L'une de ces vibrations couplées, $\nu_{d'}$, a été mise en évidence systématiquement pour la première fois. Ces vibrations couplées interdisent de parler de vibrations localisées dans les liaisons $C_{ar.}$—X ou $C_{ar.}$—Y. Cependant, une fréquence particulière reste caractéristique d'un substituant déterminé.

Des attributions ont été proposées pour quelques vibrations de combinaison.

Dans le région de 3000 cm^{-1} enfin, dont l'étude était notre but premier, l'analyse des spectres conduit à admettre que le couplage entre les vibrateurs CH varie d'un composé à l'autre, même à l'intérieur d'une même famille. Tout le système d'attribution des vibrations ν_{CH} a été ainsi remis en question. Le calcul confirme cette conclusion. Il montre, de plus, que ces vibrations de valence ν_{CH} sont très « pures », c'est-à-dire peu couplées avec le reste de la molécule. Pour poursuivre l'analyse, il faudrait étudier les harmoniques 2 ν_{CH}, 3 ν_{CH}... et déterminer les anharmonicités. Il serait souhaitable aussi d'avoir des spectres Raman mieux résolus.

Dans une dernière partie, nous avons essayé de préciser la signification des variations de fréquences, quand on passe d'une molécule à une autre, en fonction des propriétés physicochimiques des composés.

De nombreux auteurs avaient déjà tenté de telles analyses pour les vibrations propres aux substituants ; nous les avons étendues.

Pour le noyau aromatique, nous avons tout d'abord montré que ni le facteur masse, ni le facteur électronégativité seuls n'étaient capables d'expliquer les variations de fréquence et d'intensité à l'intérieur d'une « suite ». Nous avons alors cherché d'autres grandeurs susceptibles de caractériser la molécule. Des relations semblent exister entre les vibrations ν_c, $\nu_{d'}$, ν_e et ν_{19a} d'une part, et, d'autre part, le paramètre ν_0 de Kohlrausch, c'est-à-dire la fréquence de la vibration de valence de la liaison (H_3C)—X, X représentant le substituant. Les points aberrants correspondent aux substituants contenant un groupement carbonyle.

Enfin, nous avons montré que l'on pouvait dégager pour certaines vibrations et certaines familles de composés une règle d'additivité : c'est ainsi que, si l'on porte sur un graphique la fréquence de la vibration de noyau ν_{19a} des dérivés $p.C_6H_4XY$ en fonction de la somme des fréquences ν_{19a} des dérivés monosubstitués correspondants, les points représentatifs de tous les composés se groupent autour d'une droite inclinée à 45°.

APPENDICE I

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Une centaine de dérivés paradisubstitués du benzène en provenance des maisons Prolabo, Eastman Kodak, ou fournis par différents auteurs (1), ont été étudiés après vérification de leur pureté (2).

Les spectres infrarouges de tous ces composés ont été enregistrés entre 670 et 3600 cm^{-1}, en outre, ceux de la moitié environ entre 400 et 700 cm^{-1} (3). Cinq spectromètres ont été utilisés, dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant.

Région spectrale	3600-2700	3000-1300	3000-1360	1400-670	800-400
Spectromètre modèle P.E.	n° 112 (1)	n° 21 (2)	n° 12 C (3)	n° 112 (1)	n° 137 Infracord (2)
Prisme	LiF	F_2Ca	F_2Ca	NaCl	KBr
Fente spectrale (en cm^{-1}) :					
à 3000 cm^{-1}	2,5				
2000 cm^{-1}		5	5		
1400 cm^{-1}		3	3	5	
1000-700 cm^{-1}				3	
800-400 cm^{-1}					non calculée
Erreurs absolues (en cm^{-1}) :					
à 3000 cm^{-1}	± 2				
2000 cm^{-1}		± 2	± 2		
1400 cm^{-1}		± 1	± 2	± 4	
700 cm^{-1}				± 1	± 2

(1) Double passage, simple faisceau.
(2) Simple passage, double faisceau.
(3) Simple passage, simple faisceau.

L'étalonnage des spectromètres a été fait soit à l'aide de la structure des bandes de gaz tels que H_2O, HCl, CH_4, NH_3, CO_2, CO (P.E. 112, P.E. 21, P.E. 12C), soit au moyen des bandes de l'indène, du camphre et de la cyclohexanone (P.E. 137). Les fréquences ont été repérées en général à partir

(1) Les *p*.halogénobenzènethiols nous ont été donnés par M. H. Lumbroso, les *p*.hydroxy, amino, bromobenzonitriles et le *p*.dicyanobenzène par M. C. Sandorfy, le *p*.nitrophénol par M. A. Colli, le chlorure de *p*.nitrobenzoyle, les *p*.bromodeutério et *p*.dideutériobenzènes, le *p*.nitroaniline par MM. Calas et Valade, les deutériobenzènes ayant été préparés par Mme Valade dans le laboratoire de M. Calas.

(2) Cette vérification a été faite par mesure soit du point d'ébullition, soit du point de fusion des composés, et par étude du spectre infrarouge.

(3) Nous remercions vivement M. le Doyen Brus, directeur de l'Institut du Pin, qui nous a permis d'utiliser pour l'étude de la région 400-800 cm^{-1} le spectromètre Infracord.

d'une bande de gaz prise comme référence interne. L'erreur absolue d'étalonnage reste inférieure à $\pm$ 3 cm^{-1}.

La plupart des composés ont été étudiés en solution diluée (concentration $\leqslant$ 1 mole/litre) dans le tétrachlorure de carbone (région 1300-3600 cm^{-1}) et le sulfure de carbone (entre 400 et 1400 cm^{-1}) ; des solutions dans le cyclohexane et le chloroforme ont été utilisées dans certains cas. Les cellules employées avaient une épaisseur de 0,01 à 2 cm.

Les composés peu ou pas solubles dans le tétrachlorure et le sulfure de carbone ont été étudiés à l'état solide dispersé dans le bromure de potassium (disque KBr).

Le coefficient d'extinction moléculaire apparent des absorptions de la région de 3000 cm^{-1} et de quelques autres bandes ont été calculés dans les spectres des composés en solution à l'aide de la formule $\varepsilon = \frac{1}{Cl} \log \left(\frac{T_0}{T} \right)_{\nu\ max.}$, C étant la concentration de l'échantillon en moles par litre, l la longueur de la cellule en centimètres, $(T_0)_\nu$ et $(T)_\nu$ les intensités apparentes à la fréquence ν, transmises respectivement par le solvant pur et la solution. L'incertitude sur le calcul de ε est de 25 % environ pour les bandes isolées ; elle est beaucoup plus grande pour les épaulements.

Dans la région de 3000 cm^{-1}, nous avons évalué à l'aide d'un planimètre l'intensité du massif d'absorption attribuable aux vibrations de valence $\nu_{CH\ aromatique}$. La précision des résultats est difficile à apprécier et varie suivant les séries de molécules étudiées. Aucune correction de fente n'a été faite, mais nous estimons que l'erreur introduite est négligeable, la fente spectrale étant voisine de 2,5 cm^{-1} et les largeurs des bandes à la demi-intensité d'au moins 10 cm^{-1}. L'intertitude due à l'enregistrement des spectres ne nous semble pas dépasser 3 %. La principale source d'erreur reste la résolution graphique des différents massifs faite de la façon indiquée dans la figure 31. Nous pensons qu'elle est comprise entre 10 % et 15 %.

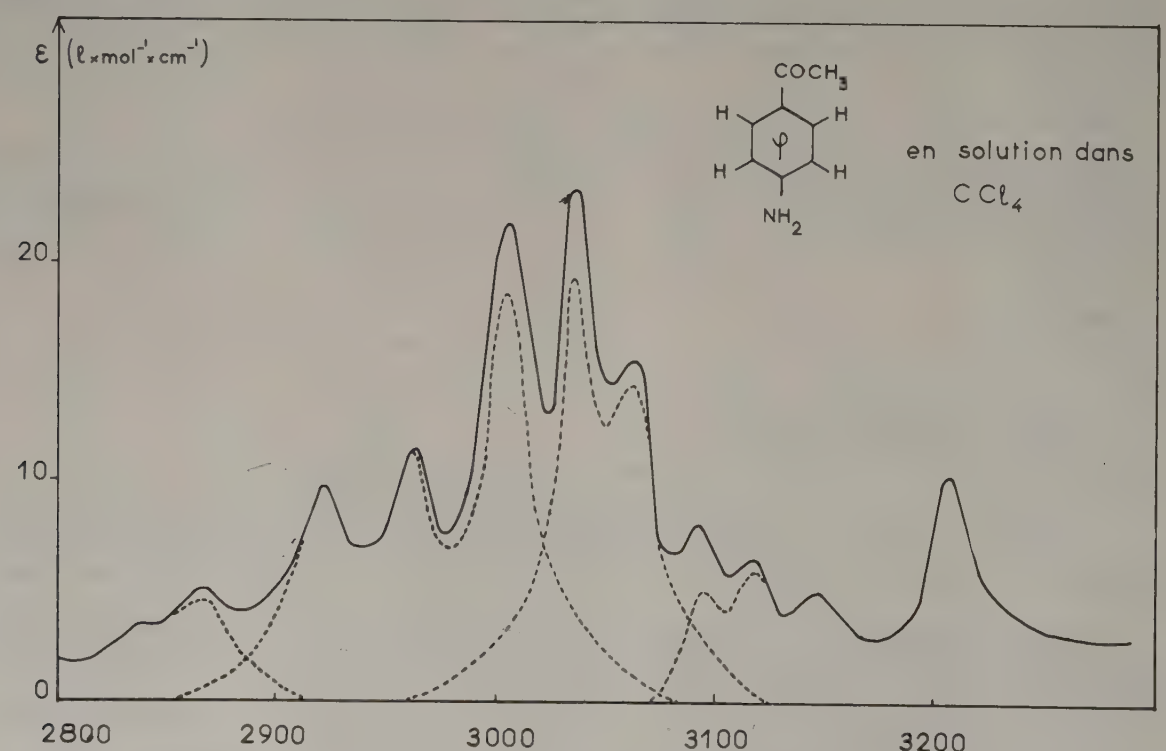


FIGURE 31. — Exemple de résolution graphique des deux massifs d'absorption dans le spectre de la *p.* aminoacétophénone.

APPENDICE II

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Dans cet appendice sont groupées les fréquences infrarouges et Raman des composés étudiés ; les composés suivent les numéros d'ordre du tableau I.

Les fréquences infrarouges, en cm^{-1}, sont classées par ordre croissant. Elles sont suivies des coefficients d'extinction moléculaire apparents, ε, en $l.mole^{-1}\ cm^{-1}$ quand ceux-ci ont été mesurés. Elles sont entre crochets lorsqu'elles correspondent à des bandes moyennes ou fortes ($\varepsilon \geqslant 50\ l.mole^{-1}\ cm^{-1}$). En l'absence de mention particulière, les fréquences infrarouges (IR) indiquées sont celles de l'état dissous dans un solvant inerte : tétrachlorure ou sulfure de carbone suivant la région du spectre.

Les valeurs Raman (R) sont précédées de la référence du travail original dont elles sont tirées.

Les fréquences assignées à des vibrations fondamentales sont écrites en caractères gras. Les astérisques indiquent celles dues à un groupement substituant. Elles sont suivies de leur attribution la première fois qu'elles sont mentionnées. Les résonances de Fermi ne sont pas indiquées.

Les notations utilisées sont les suivantes :

Pour le noyau benzénique, nous avons employé soit les numéros des vibrations du benzène selon Wilson (fig. 1 et 2) soit, pour les vibrations couplées, les dénominations ν_c, ν_d, $\nu_{d'}$, ν_e et $\nu_{e'}$. Pour ces deux dernières où aucune différenciation ne peut être faite, nous avons appelé ν_e la fréquence la plus basse. Dans la région de 3000 cm^{-1}, nous avons indiqué $\nu_{CH\ ar.}$ les fréquences qui nous semblaient correspondre à une vibration fondamentale de valence des liaisons C—H aromatiques.

Pour les substituants, nous avons appelé ν les vibrations de valence, δ ou γ les vibrations de déformation, $r_{//}$ et $r_{\perp}$ les vibrations de balancement.

1. *p.xylène.* — I.R. **[483] (ν_{16b}) 742 ($\nu_{d'}$)** [795] (ν_{11}) 835 **934 (ν_5)** 962 **1022 (14,5) (ν_{18a}) 1041* (19) (r_{CH_3})** 1102 (12) **1118 (21) (ν_{15}) 1180 (ν_{9a}) 1218 ($\nu_{e'}$)** 1240 1268 1319 **1379* (16) ($\delta_{s(CH_3)}$) 1421 (ν_{19b}) 1453* (25) ($\delta'_{s(CH_3)}$) 1458* (25) ($\delta_{a(CH_3)}$)** [1516] (ν_{19a}) 1630 1794 ($\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1836 1891 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1923 1957 2101 2206 2305 2415 2530 2585 2596 2636 2660 2714 2733* (7) (2 $\delta_{s(CH_3)}$) 2867* (32,5) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) **[2921]* (62,5) ($\nu_{s(CH_3)}$) 2945* (37,5) ($\nu_{a(CH_3)}$) 2972* (34) ($\nu'_{s(CH_3)}$)** 2995 (41,5) ($\nu_{19b} + \nu_{8b}$) **3017 (44) ($\nu_{CH\ ar.}$) 3044 (36) ($\nu_{CH\ ar.}$)** 3091 (10) ($\nu_{19a} + \nu_{8b}$) 3133 (3) ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3261 3365 3438.

R. [48, 107]. 310 (5 ; 0,74) 383 (0,5) **457 (7 ; 0,29) (ν_c) 643 (5 ; 0,86) (ν_{6b}) 698 (1) (ν_4) 809 (4 ; p) (ν_{10a}) 828 (10 ; 0,06) (ν_d)** 999 (1) **1182 (4 ; p) 1204 (8 ; 0,05) (ν_e) 1308 (2 ; 0,81) (ν_3) 1376* (6 ; 0,45) 1444* (0,5 ; 0,81) 1576 (1 ; dp) (ν_{8b}) 1616 (6 ; 0,67) (ν_{8a})** 2732* (2) 2861* (3 ; *p*) **2919* (7 ; 0,18)** 3008 (4) **3028 (4 ; p) ($\nu_{CH\ ar.}$; 2 ν_{19a}) 3053 (6 ; 0,47) ($\nu_{CH\ ar}$).**

---

2. *p.nitrotoluène.* — I.R. 455 **464 (ν_{16b}) 525* ($r''_{(NO_2)}$) 618 ($\nu_{d'}$) 633 (ν_{6b})** 654 **[681] (ν_4) [736]* (γ_{NO_2}) [786] (ν_d) 822 (ν_{10a}) [835] (ν_{11}) [859]* ($\delta_{s(NO_2)}$) 954 (ν_5) 967 (ν_{17a}) 1017 (19,5) (ν_{18a}) 1039* (14) (r_{CH_3})** 1088 (8) **[1110] (ν_{15}, ν_e)** 1133 **[1176] (ν_{9a}) 1209 (ν_e)** 1236 **1286 (ν_3)** 1296 1318 **[1345]* ($\nu_{s(NO_2)}$)** [1364] (71) **1380* (29) ($\delta_{s(CH_3)}$) 1418 (15) (ν_{19b}) 1446* (14) ($\delta_{a(CH_3)}$)** 1469* (30,5) (2 γ_{NO_2}) 1476 **[1497] (59,5) (ν_{19a}) [1525]* ($\nu_{a(NO_2)}$) 1569 (ν_{8b})** [1602]* ($\gamma_{NO_2} + \delta_{s(NO_2)}$) **[1607] ($\nu_{8a}$)** 1666 1704* (2 $\delta_{s(NO_2)}$) 1727 1746 1793 ($\nu_5 + \nu_{11}$; $\nu_{17a} + \nu_{10a}$; $\nu_{17a} + \nu_{11}$) 1870 1898 1921 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1963 1993 2035 2078 2117 2126 2163 2199 2215 2290 2309 2337 2375 2409 2450 2518 2588 2608 2632 2684* (2 $\nu_{s(NO_2)}$) 2706 2734* (4) (2 $\delta_{s(CH_3)}$) 2789 2856* (17,5) (2 $\delta_{a(CH_3)}$; $\nu_{a(NO_2)} + \nu_{s(NO_2)}$) **2923* (16,5) ($\nu_{s(CH_3)}$) 2943* (15) ($\nu_{a(CH_3)}$)** 2952 **2980* (11,5) ($\nu'_{s(CH_3)}$)** 3038* (2 $\nu_{a(NO_2)}$) **3049 (14) ($\nu_{CH\ ar.}$) 3079 (13) ($\nu_{CH\ ar.}$)** 3108 (2) ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3207.

R. (7) **617 (20) 633 (70) 787 (25) 856* (135) 1105 (305) 1174 (10) 1204 (70) 1287 (50) 1337* (1470)** 1356 (160) **1372* (80) 1412 (40)** 1469* (45) **1489 (65) 1515* (140) 1592 (555)** 2686* (35) **2925*(90) 3080 (75) ($\nu_{CH\ ar.}$).**

---

3. *p.chlorotoluène.* — I.R. **[482] (ν_{16b}) [632] ($\nu_{d'}$; ν_{6b})** 682 **692 (ν_4)** 710 747 782 **[805] (ν_{11}) 933 (ν_5) 955 (ν_{17a})** 965 1011 (19) **1018 (46) (ν_{18a}) 1041* (12) (r_{CH_3})** 1070 (6) **[1091] (ν_e) 1110 (26) (ν_{15}) 1174 (ν_{9a}) 1208 ($\nu_{e'}$)** 1230 1274 **1299 (ν_3)** 1346 **1380* (9) ($\delta_{s(CH_3)}$) 1401 (13) (ν_{19b})** 1417 (10) ($\nu_5 + \nu_{16b}$) **1451* (16) ($\delta_{a(CH_3)}$) [1493] (ν_{19a})** 1503 **1575 (5) (ν_{8b}) 1599 (5) (ν_{8a})** 1632 (7,5) 1716 1739 ($\nu_5 + \nu_{11}$) 1779 ($\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1889 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1954 2007 2177 2193 2228 2275 2287 2317 2390 2411 2511 2574 2587 2612 2666 2688 2735* (4) (2 $\delta_{s(CH_3)}$) 2866* (13,5) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) **2922* (28) ($\nu_{s(CH_3)}$) 2949* (17) ($\nu_{a(CH_3)}$) 2977* (16) ($\nu'_{s(CH_3)}$) 3029 (20) ($\nu_{CH\ ar.}$)** ~ **3034 ($\nu_{CH\ ar.}$) 3081 (8) ($\nu_{CH\ ar.}$; $\nu_{19a} + \nu_{8a}$)** 3101 (4) 3181 (2 ν_{8a}).

R. [48, 107] 304 (6 : 0,84) **377 (9 ; 0,28) (ν_c) 634 (6 ; 0,80) 692 (1 ; dp) 797 (10 ; 0,09) (ν_d) 819 (2 ; 0,22) (ν_{10a}) 1090 (10 ; 0,09) 1175 (2) 1208 (7 ; 0,09) 1298 (2 ; 0,84) 1377* (5 ; 0,45)** 1424 (1) **1452* (1 ; 0,81) 1574 (0,5) 1596 (8 ; 0,66)** 2736* (1) 2873* (0,5) **2922* (6 ; 0,23) 3027 (3) ($\nu_{CH\ ar.}$) 3047 (4 ; 0,52) ($\nu_{CH\ ar.}$) 3062 (8) ($\nu_{CH\ ar.}$).**

4. *p.bromotoluène.* — I.R. [**478**] (ν_{16b}) 499 581 **599** ($\nu_{d'}$) **633** (ν_{6b}) **692** (ν_4) 771 **792** (ν_d) [**801**] (ν_{11}) **934** (ν_5) **956** (ν_{17a}) 1003 [**1013**] (ν_{18a}) **1040*** (**11**) (r_{CH_3}) [**1070**] (ν_e) 1093 (11) **1110** (**17**) (ν_{15}) **1176** (ν_{9a}) 1193 **1209** ($\nu_{e'}$) 1228 1270 **1299** (ν_3) 1341 **1379*** (**8**) ($\delta_{s(CH_3)}$) **1393** (**11**) (ν_{19b}) 1410 (11) ($\nu_5 + \nu_{16b}$) **1449*** (**15**) ($\delta_{a(CH_3)}$) [**1487**] (ν_{19a}) 1498 **1591** (ν_{8ab}) 1628 (6,5) 1644 1670 1739 ($\nu_5 + \nu_{11}$) 1780 ($\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1890 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1950 2081 2136 2165 2189 2287 2310 2332 2371 2414 2510 2565 2584 2600 2657 2734* (3,5) (2 $\delta_{s(CH_3)}$) 2867* (12) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) **2922*** (**24**) ($\nu_{s(CH_3)}$) **2949*** (**14**) ($\nu_{a(CH_3)}$) **2972*** (**13**) ($\nu'_{s(CH_3)}$) **3024** (**18,5**) ($\nu_{CH\ ar}$) $\simeq$ **3035** ($\nu_{CH\ ar}$) 3058 **3080** (**7**) ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19a} + \nu_{8ab}$) 3165 (2 ν_{8ab}).

R. [48, 107] **291** (**8** ; **0,37**) (ν_c) 364 (1 ; 0,74) 462 (0) 590 (0) **632** (**4** ; **0,68**) 702 (0,5) **792** (**8** ; **0,07**) **815** (**2**) (ν_{10a}) 840 (00) **1012** (**2**) **1069** (**7** ; **0,08**) **1176** (**1** ; **0,36**) **1209** (**5** ; **0,09**) **1300** (**0,5** ; **0,69**) **1376*** (**4** ; **0,39**) **1440*** (**0** ; **0,80**) **1588** (**7** ; **0,71**) 2733* (0,5) 2874* (0,5 ; 0,34) **2920*** (**4** ; **0,16**) **2976*** (**2**) **3024** (**3**) ($\nu_{CH\ ar}$) **3042** (**4**) ($\nu_{CH\ ar}$) **3059** (**6** ; **0,41**) ($\nu_{CH\ ar}$).

---

5. *p.iodotoluène.* — I.R. [**474**] (ν_{16b}) **578** ($\nu_{d'}$) **680** (ν_4) 754 **787** (ν_d) [**797**] (ν_{11}) 827 **936** (ν_5) **948** (ν_{17a}) 1000 [**1008**] (ν_{18a}) **1040*** (**11**) (r_{CH_3}) **1060** (**34**) (ν_e) 1090 (7) **1111** (**18**) (ν_{15}) 1166 **1179** (ν_{9a}) **1207** ($\nu_{e'}$) 1227 1265 (2 ν_{6b}) **1301** (ν_3) $\simeq$ 1360 (3) **1381*** (**10**) ($\delta_{s(CH_3)}$) **1391** (**17**) (ν_{19b}) 1408 (10) ($\nu_5 + \nu_{16b}$) **1447*** (**16**) ($\delta_{a(CH_3)}$) $\simeq$ 1473 [**1484**] (ν_{19a}) $\simeq$ 1492 **1585** (**3,5**) (ν_{8ab}) 1623 (6) 1638 (3) 1710 1731 ($\nu_5 + \nu_{11}$) 1744 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$) 1783 1893 1944 1995 2015 2068 2089 2117 2168 2189 2240 2271 2293 2308 2361 2414 2511 2543 2569 2587 2648 2665 2697 2733* (4) (2 $\delta_{s(CH_3)}$) 2822 2867* (15) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) **2921*** (**27**) ($\nu_{s(CH_3)}$) **2948*** (**15,5**) ($\nu_{a(CH_3)}$) **2974*** (**13,5**) ($\nu'_{s(CH_3)}$) **3019** (**20,5**) ($\nu_{CH\ ar}$) **3031** (**17**) ($\nu_{CH\ ar}$) **3053** (**10**) ($\nu_{CH\ ar}$) **3073** (**11**) ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3158 (2 ν_{8ab}) 3344.

R. [107] **245** (**8** ; **0,28**) (ν_c) 279 (1 ; 0,85) 359 (00) **480** (**00**) **575** (**0,5**) **633** (**1** ; **0,78**) (ν_{6b}) **786** (**8** ; **0,09**) **810** (**0,5** ; **p**) (ν_{10a}) **1059** (**4** ; **0,13**) **1180** (**1** ; **0,20**) **1210** (**3** ; **0,11**) **1302** (**0** ; **0,58**) **1378*** (**2** ; **0,37**) **1436*** (**00**) **1592** (**3** ; **0,73**) 1634 (00) **2919*** (**1** ; **0,21**) **2974*** (**00**) **3052** (**2** ; **0,44**) ($\nu_{CH\ ar}$).

---

6. *p.fluorotoluène.* — I.R. **423** (ν_{16a}) **454** (ν_c) [**501**] (ν_{16b}) **694** (ν_4) [**728**] ($\nu_{d'}$) 758 [**816**] (ν_{11}) **844** (ν_d) **927** (ν_5) **951** (ν_{17a}) 1003 **1017** (**18**) (ν_{18a}) **1042*** (**9**) (r_{CH_3}) **1096** (**33**) (ν_{15}) $\simeq$ 1110 **1155** (**39**) (ν_{9a}) 1178 1200 **1211** (ν_e) [**1223**] ($\nu_{e'}$) 1229 1276 **1296** (ν_3) 1314 **1381*** (**11**) ($\delta_{s(CH_3)}$) **1430** (**12**) (ν_{19b}) **1453*** (**13**) ($\delta_{a(CH_3)}$) [**1509**] (ν_{19a}) 1515 1589 (10) **1602** (**34**) (ν_{8b}) **1615** (**35,5**) (ν_{8a}) 1628 (10) 1745 ($\nu_5 + \nu_{11}$; $\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1765 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$) 1877 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1951 1981 1998 2035 2056 2066 2108 2174 2223 2236 2255 2266 2313 2331 2351 2392 2447 2513 2527 2565 2594 2615 2667 2707 2737* (4) (2 $\delta_{s(CH_3)}$) 2865* (14) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) **2923*** (**27,5**) ($\nu_{s(CH_3)}$) **2946*** (**16,5**) ($\nu_{a(CH_3)}$) 2961 **2972*** (**14**) ($\nu'_{s(CH_3)}$) 2993 (14) **3038** (**26**) ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19b} + \nu_{8a}$) **3065** (**7,5**) ($\nu_{CH\ ar}$) 3109 (3) ($\nu_{19a} + \nu_{8b}$) 3123 ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3210 (2 ν_{8b}) 3290.

R. [48, 107] 313 (0,5) 338 (6 ; 0,75) **453 (6 ; 0,35) 503 (00 ; 0,95) 636 (5 ; 0,73)** (ν_{6b}) **693 (0 ; 0,63) 733 (00 ; 0,28) 824 (7 ; 0,08)** (ν_{10a}) **841 (7 ; 0,08)** 1001 (00) **1157 (3 ; 0,38) 1211 (6) 1221 (6 ; 0,07) 1297 (0,5 ; 0,47) 1382* (2 ; 0,45) 1453* (0 ; 0,78) 1599 (3) 1610 (3 ; 0,73)** 2872* (3 ; *p*) **2926* (3 ; p) 3048 (2)** ($\nu_{CH\ ar}$) **3073 (9 ; 0,33)** ($\nu_{CH\ ar}$).

---

7. *p.méthyl anisole.* — I.R. **420** (ν_c) **[509]** (ν_{16b}) 523 **640** (ν_{6b}) 689 **702** (ν_4) **[720]** ($\nu_{d'}$) 767 [804] **[818]** (ν_{11}) **922** (ν_5) **949** (ν_{17a}) 990 **1015** (ν_{18a}) **[1041]*** (r_{CH_3} ; $r''_{(OCH_3)}$) 1096 **1108** (ν_{15}) 1116 1139 1151 **[1174]** (ν_{9a}) **[1178]*** ($r_{\perp(OCH_3)}$) **[1246]** ($\nu_{e'}$) **[1295]** (ν_3 ; ν_{C-O-C} ?) **1383*** ($\delta_{s(CH_3)}$) **1444*** ($\delta_{s(O\text{-}CH_3)}$) **1456*** ($\delta_{a(CH_3)}$; $\delta'_{s(O-CH_3)}$) **1466*** ($\delta_{a(O-CH_3)}$) **[1513]** (ν_{19a}) 1524 **1586** (ν_{8b}) **1614** (ν_{8a}) 1639 ($\nu_{11} + \nu_{10a}$) 1760 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$; $\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1842 1869 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1897 1937 1967 1995 2013 2070 2164 2186 2223 2231 2284 2325 2420 2484 2539 2589 2639 2685 2711 2735* (2 $\delta_{s(CH_3)}$) **[2832]* (54)** ($\nu_{s(O-CH_3)}$) 2863* (32) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) [2907]* (52) (2 $\delta_{a(O-CH_3)}$) **[2922]* (56)** ($\nu_{s(CH_3)}$) **[2930]* (63)** ($\nu_{a(O-CH_3)}$) **[2948]* (65)** ($\nu_{a(CH_3)}$; 2 $\delta'_{s(O-CH_3)}$) **2974* (37)** ($\nu'_{s(CH_3)}$) **2998* (48)** ($\nu'_{s(O-CH_3)}$) **3030 (32)** ($\nu_{CH\ ar}$) **3065 (13)** ($\nu_{CH\ ar}$) 3101 (7) ($\nu_{19a} + \nu_{8b}$) 3123 ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3197 ($\nu_{8a} + \nu_{8b}$) 3349 3450.

R. [48, 107] 236 (1 ; 0,57) 341 (4 ; 0,63) **419 (5 ; 0,36)** 519 (1 ; 0,85) **638 (5 ; 0,85) 704 (2) 818 (9 ; 0,09)** (ν_{10a}) **835 (4 ; 0,00)** (ν_d) **1011 (0,5) 1039* (1 ; 0,45)** 1095 (1) **1180* (6 ; 0,18) 1210 (6 ; 0,08)** (ν_e) **1246 (2 ; 0,10) 1295 1378* (5 ; 0,56) 1455* (2 ; 0,79)** 1498 (0) **1584 (2 ; 0,72) 1611 (7 ; 0,65)** 2738* (0) **2839* (0,5 ; p) 2921* (4 ; 0,18) 2945* (4)** 3011 (2 ; 0,56) **3062 (4 ; 0,52)** ($\nu_{CH\ ar}$) **3071 (7)** ($\nu_{CH\ ar}$).

---

8. *p.toluate de méthyle.* — I.R. **473** (ν_{16b}) 484 **610** ($\nu_{d'}$) **638** (ν_{6b}) **[689]** (ν_4) 743 **[753]*** (δ_{O-C-O}) **781** (ν_d) 815 **834** (ν_{10a}) **[840]** (ν_{11}) **958** (ν_{17a}) **969*** ($\nu_{s(C-O-C)}$) 989 **[1022]** (ν_{18a}) **1039*** (r_{CH_3}) 1093 **[1106]** (ν_{15}) **1115*** ($\nu_{a(C-O-C)}$) **[1177]** (ν_{9a}) **1191*** (r_{OCH_3}) **1206** (ν_e) 1244 **[1275]** ($\nu_{e'}$) 1294 **1308** (ν_3) 1317 1363 **1376*** ($\delta_{s(CH_3)}$) **1407** (ν_{19b}) **[1435]*** ($\delta_{s(OCH_3)}$) **1443*** ($\delta_{a(CH_3)}$) **1459*** ($\delta_{a(OCH_3)}$) **1510** (ν_{19a}) **1578** (ν_{8b}) **[1613]** (ν_{8a}) [1686] (114) **[1725]* (730)** ($\nu_{C=O}$) 1795 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$; $\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1810 1887 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1928 1979 2012 2026 2044 2075 2112 2157 2296 2327 2379 2468 2550 2587 2732* (2,5) (2 $\delta_{s(CH_3)}$) 2788 (2) 2841* (17) (2 $\delta_{s(OCH_3)}$) 2866* (12) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) 2903* (18) (2 $\delta_{a(OCH_3)}$) **2920* (26)** ($\nu_{s(CH_3)}$) **[2949]* (65)** ($\nu_{a(CH_3)}$; $\nu_{s(OCH_3)}$) **2992* (34)** ($\nu_{a(OCH_3)}$) **3033 (27)** ($\nu_{CH\ ar}$) **3063 (12)** ($\nu_{CH\ ar}$) 3093 (7) ($\nu_{19a} + \nu_{8b}$) 3124 (3) ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3227 (2 ν_{8a}) 3302 3340.

R. [76] **296 (6)** (ν_c) 333 (4) **635 (6) 783 (3) 835 (10) 933 (1)** (ν_5) **976* (1) 1020 (0) 1110 (4) 1178 (4) 1208 (5) 1278 (8) 1378* (3) 1444* (3) 1507 (2) 1611 (12) 1717* ± 11,5 (9)** 2768 (1) 2872* (1) **2921* (4) 2949* (2) 3071 (4)** ($\nu_{CH\ ar}$).

---

9. *p.méthyl acétophénone.* — I.R. **460** (ν_{16b}) **[566]** ($\nu_{d'}$) **[589]*** ($\gamma_{C=O}$) **636** (ν_{6b}) 670 **691** (ν_4) 712 719 756 780 791 **[812]** (ν_{11}) **839** (ν_{10a}) 916 **[951]*** ($r''_{(COCH_3)}$) **971** (ν_{17a}) 989 **1018** (ν_{18a}) **1039*** (r_{CH_3}) **1073*** ($r_{\perp(COCH_3)}$) **1110** (ν_{15}) 1121 **[1180]** (ν_{9a}) 1191 **1208** (ν_e)

1240 **[1265] ($\nu_{e'}$)** 1286 **1309 (ν_3)** **1356* ($\delta_{s(COCH_3)}$)** **1376* ($\delta_{s(CH_3)}$)** **1404 (ν_{19b})** **[1430]* ($\delta_{a(COCH_3)}$)** **1448* ($\delta_{a(CH_3)}$)** 1484 **[1573] (ν_{8b})** 1585 **[1607] (ν_{8a})** 1648 ($\nu_{11} + \nu_{10a}$) **[1687]* (690) ($\nu_{C=O}$)** 1718 1752 1808 ($\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1895 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1919 1943 2025 2178 2216 2301 2421 2444 2525 2587 2617 2733* (2) (2 $\delta_{s(CH_3)}$) 2773* ($\delta_a + \delta_{s(COCH_3)}$) 2864* (12) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) **2920* (25,5)** **($\nu_{s(CH_3)}$; $\nu_{s(COCH_3)}$)** **2963* (20) ($\nu_{a(COCH_3)}$)** **3001* (24) ($\nu'_{s(COCH_3)}$)** **3030 (25) ($\nu_{CH\ ar}$)** **3053 (16) ($\nu_{CH\ ar}$)** 3087 (11) ($\nu_{19a} + \nu_{8b}$) 3117 (4) ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3353.

R. [65] **268 (4) (ν_c)** 346 (2) **462 (0,5)** **577* (0,5)** **633 (4)** 670 (1) 711 (1) **803 (5) (ν_d)** **814 (2)** **956* (2)** **1071* (6)** 1121 (0) **1182 (4)** **1210 (4)** **1266 (5)** **1310 (0,5)** **1380* (3)** **1435* (1)** **1504 (3) (ν_{19a})** **1606 (15)** **1677* ± 8 (10)** 2838* (2) (2 $\delta_{a(COCH_3)}$) **2918* (6)** **2974* (1) (ν'_{sCH_3})** **3009* (1)** **3067 (4) ($\nu_{CH\ ar}$)**.

---

10. *p.tolunitrile.* — I.R. **434 (ν_{16a})** **456 (ν_{16b})** **[544]* (δ_{CN})** 559 **652 (ν_{6b})** 671 **688 (ν_4)** **705 ($\nu_{d'}$)** 711 759 **[816] (ν_{11})** **948 (ν_5)** **967 (ν_{17a})** 980 **1022 (15) (ν_{18a})** **1040* (12) ($r_{(CH_3)}$)** 1101 (5) **1117 (11) (ν_{15})** 1163 **[1175] (ν_{9a})** **1197 (ν_e)** **1212 ($\nu_{e'}$)** 1232 1262 1288 **1310 (ν_3)** **1380* (10) ($\delta_{s(CH_3)}$)** **1411 (10) (ν_{19b})** **1448* (15) ($\delta_{a(CH_3)}$)** ≃ 1493 **[1510] (ν_{19a})** **1589 (ν_{8b})** **[1611] (ν_{8a})** 1633 (5) 1650 (6) 1726 1766 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1802 1860 1913 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1971 1974 2030 2044 2105 2176 2197 **2230* (ν_{CN})** 2277 2297 2328 2354 2365 2389 2426 2485 2524 2561 2580 2641 2666 2702 2734* (4) (2 $\delta_{s(CH_3)}$) 2773 2813 2865* (8) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) **2922* (18,5) ($\nu_{s(CH_3)}$)** **2950* (12) ($\nu_{a(CH_3)}$)** **2983* (10,5) ($\nu'_{s(CH_3)}$)** **3034 (15) ($\nu_{CH\ ar}$)** **3057 ($\nu_{CH\ ar}$)** **3087 (5) ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19a} + \nu_{8b}$)** 3121 ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3137 3212 (2 ν_{8a}) 3410 3429 3474 3560.

R. [76] 161 (7) 253 (3) 345 (1) **410 (4) (ν_c)** **437 (1)** 516 (0) **549* (3)** **648 (4)** **705 (1)** 797 (2) **819 (8) (ν_d)** **1020 (0)** **1172 (10)** **1194 (4)** **1309 (00)** **1378* (2)** **1445* (0)** **1604 (10)** **2228* (10)** 2875* (2) **2926* (1)** 3007 (00) **3048 (4) ($\nu_{CH\ ar}$)**.

---

11. *p.toluidine.* — I.R. 445 **460 (ν_c)** 478 **[502] (ν_{16b})** **645 (ν_{6b})** **700 (ν_4)** **741 ($\nu_{d'}$)** **[810] (ν_{11})** **922 (ν_5)** **945 (ν_{17a})** 990 **1020 (8) (ν_{18a})** **1041* (12) (r_{CH_3})** 1070 (9) 1096 (10) **1123 (31) (ν_{15})** **1176 (ν_{9a})** **[1271] ($\nu_{e'}$)** **1288 (ν_3)** 1312 1331 **1379* (7) ($\delta_{s(CH_3)}$)** **1426 (9) (ν_{19b})** **1458* (14) ($\delta_{a(CH_3)}$)** **[1518] (ν_{19a})** **1587 (16) (ν_{8b})** **1610 (ν_{8a})** **1622* ($\delta_{s(NH_2)}$)** 1641 ≃ 1745 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$) 1760 ($\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1866 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 2016 2084 2107 2192 2302 2463 2534 2595 2680 2733* (10) (2 $\delta_{s(CH_3)}$) 2863* (30) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) **2920* (39) ($\nu_{s(CH_3)}$)** **2940* (25) ($\nu_{a(CH_3)}$)** **2975* (17) ($\nu'_{s(CH_3)}$)** 2998 3014 (41) ($\nu_{19b} + \nu_{8b}$) **3023 (41) ($\nu_{CH\ ar}$)** **3052 (16) ($\nu_{CH\ ar}$)** 3101 (7) ($\nu_{19a} + \nu_{8b}$) 3125 ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3204* (2 $\delta s_{(NH_2)}$) **[3389]* ($\nu_{s(NH_2)}$)** **[3471]* ($\nu_{a(NH_2)}$)**.

R. [48, 107] 334 (4 ; 0,91) **410 (0 ; 0,85) (ν_{16a})** 446 (0) **464 (4 ; 0,54)** **507 (0)** 600 (00) **644 (6 ; 0,71)** **698 (0)** **740 (1)** **817 (3 ; p) (ν_{10a})** **844 (12 ; 0,08) (ν_d)** 993 (0) **1014 (0 ; p)** **1179 (6 ; 0,23)** **1216 (7 ; 0,10) (ν_e)** 1244 (0,5) **1272 (3 ; 0,20)** **1292 (1)** 1324 (1) **1378* (7 ; 0,62)** **1452* (0,5 ; dp)** **1594 (1)** **1618* (10 ; 0,57)** 2863* (4) **2920* (5 ; 0,32)** **2972* (3)** **3018*(5 ; p) ($\nu_{CH\ ar}$)** **3032 (6) ($\nu_{CH\ ar}$)** **3054 (7 ; 0,54) ($\nu_{CH\ ar}$)**.

12. *p.crésol.* — I.R. 426 441 **463 (ν_c)** 466 **[507] (ν_{16b})** 525 **643 (ν_{6b})** **699 (ν_4)** **[738] ($\nu_{d'}$)** 749 [804] **[817] (ν_{11})** **843 (ν_d)** **922 (ν_5)** **949 (ν_{17a})** 985 (7) **1016 (10,5)** **(ν_{18a})** **1043* (15) (r_{CH_3})** [1101] (53) **1112 (ν_{15})** 1150 **[1170] (ν_{9a} ; $\delta_{OH\ libre}$)** **1205* ($\delta_{OH\ ass}$)** **1212 (ν_e)** 1232 **[1254] ($\nu_{e'}$)** 1284 (2 ν_{6b}) **1292 (ν_3)** **1328* ($\delta_{OH\ libre}$)** **1338* ($\delta_{OH\ ass}$)** 1352 (26) **1379* (18)** **($\delta_{s(CH_3)}$)** **1428 (36)** **(ν_{19b})** **1458* (30)** **($\delta_{a(CH_3)}$)** **[1515] (ν_{19a})** **[1598] (ν_{8b})** **[1616] (50) (ν_{8a})** 1632 (13,5) ($\nu_{11} + \nu_{10a}$) 1762 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$; $\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1869 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1910 1991 2011 2030 $\simeq$ 2084 2115 2186 2222 2241 2275 2284 2335 2350 2426 2502 2542 2736* (2 $\delta_{s(CH_3)}$) 2863* (18) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) **2922* (30)** **($\nu_{s(CH_3)}$)** **2945* (18)** **($\nu_{a(CH_3)}$)** **2970* (14)** **($\nu'_{s(CH_3)}$)** 3010 (21) ($\nu_{19b} + \nu_{8b}$) **3030 (31)** **($\nu_{CH\ ar}$)** **$\simeq$ 3063 (12)** **($\nu_{CH\ ar}$)** 3109 (3) ($\nu_{19a} + \nu_{8b}$) 3130 ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) **3482* ($\nu_{OH\ ass}$)** **[3609]* ($\nu_{OH\ libre}$).**

R. [48, 107] 338 (6 ; 1,00) **407 (0,5)** **(ν_{16a})** **464 (6 ; 0,52)** **508 (0,5)** **644 (7 ; 0,92)** **702 (2 ; 0,87)** **823 (5 ; 0,15)** **(ν_{10a})** **844 (12 ; 0,07)** **1018 (0,5 ; 0,34)** **1118 (0,5 ; 0,34)** **1172 (4)** **1215 (6 ; 0,09)** **1254 (3 ; 0,07)** **1298 (1 ; 0,55)** **1379* (5 ; 0,49)** **1450* (00 ; 0,92)** **1596 (4)** **1614 (6 ; 0,74)** 2734* (0,5) 2865* (3 ; *p*) **2922* (5 ; p)** 3012 (5 ; *p*) **3038 (4 ; 0,47)** **($\nu_{CH\ ar}$)** **3060 (7 ; 0,47)** **($\nu_{CH\ ar}$).**

---

13. *Chlorure de p.toluoyle.* — I.R. **421 (ν_{16a})** **466 (ν_{16b})** **482* ($\delta_{C=O}$)** 543 588 **[615] ($\nu_{d'}$)** **[646] (ν_{6b})** **695 (ν_4)** 716 755 **[783] (ν_d)** 809 **[826] (ν_{11})** **837 (ν_{10a})** **876* (ν_{C-Cl})** 933 **956 (ν_5)** **973 (ν_{17a})** 992 (14) 1005 (14) **1022 (16)** **(ν_{18a})** **1037* (23)** **(r_{CH_3})** 1083 **1114 (13)** **(ν_{15})** 1123 (13) **[1174] (ν_{9a})** **[1204] (ν_e)** **1212 ($\nu_{e'}$)** 1238 1290 (15) (2 ν_{6b}) **1306 (23)** **(ν_3)** 1363 (7) **1379* (10)** **($\delta_{s(CH_3)}$)** **1407 (32)** **(ν_{19b})** **1449* (22)** **($\delta_{a(CH_3)}$)** 1487 (16) **1573 (12)** **(ν_{8b})** **[1610] (149)** **(ν_{8a})** 1661 1695 1712 [1745]* (2 ν_{C-Cl}) **[1778]*** **($\nu_{C=O}$)** 1915 1927 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1944 1981 2047 2051 2081 2116 2162 2190 2380 2409 2486 2526 2605 2613 2670 2711 (2) 2733* (3) (2 $\delta_{s(CH_3)}$) 2778 (3) 2811 (3) 2865* (9) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) 2881 (8) **2921* (16)** **($\nu_{s(CH_3)}$)** **2949* (13)** **($\nu_{a(CH_3)}$)** **2982* (12)** **($\nu'_{s(CH_3)}$)** **3037 (15)** **($\nu_{CH\ ar}$)** **3044 ($\simeq$ 12)** **($\nu_{CH\ ar}$)** **3068 (9)** **($\nu_{CH\ ar}$;** $\nu_{19a} + \nu_{8b}$) **3090 (5)** **($\nu_{CH\ ar}$)** 3120 (3) ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3145 (2 ν_{8b}) 3180 ($\nu_{8a} + \nu_{8b}$) 3213 (2 ν_{8a}).

R. [78] 169 (10) 264 (8) **290 (8)** **(ν_c)** 355 (2) **415 (9)** **486* (8)** **613 (8)** **640 (8)** **778 (12)** **825 (1)** **875* (3)** **1027 (0,5)** **1168 (15)** **1201 (12)** **1305 (2)** **1374* (4)** **1443* (1)** **1501 (3)** **(ν_{19a})** **1602 (20)** 1733* (10) **1768* $\pm$ 8 (12)** 2873* (2) **2924* (2)** **3072 (1)** **($\nu_{CH\ ar}$).**

---

14. *p.toluène thiol.* — I.R. **[481] (ν_{16b})** 499 **628 ($\nu_{d'}$; ν_{6b})** **696 (ν_4)** **[796] (ν_d ; ν_{11})** **914* (δ_{SH})** **934 (ν_5)** **957 (ν_{17a})** 990 1005 (4,5) **1018 (26)** **(ν_{18a})** **1040* (11)** **(r_{CH_3})** 1076 (4) **1099 (48)** **(ν_e)** **1114 (2)** **(ν_{15})** **1178 (ν_{9a})** **1209 ($\nu_{e'}$)** 1230 1252 (2 ν_{6b}) 1288 **1304 (ν_3)** **1379* (8)** **($\delta_{s(CH_3)}$)** **1402 (17)** **(ν_{19b})** **1449* (16)** **($\delta_{a(CH_3)}$)** **[1496] (ν_{19a})** **1600 (ν_{8a})** 1627 1655 1715 1729 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1784 1814 1890 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1955 1972 2005 2116 2175 2200 2230 2298 2324 2403 2421 2517 **2572* ($\nu_{SH\ ass}$)** **2584* ($\nu_{SH\ libre}$)** 2615 2700 2733* (6) (2 $\delta_{s(CH_3)}$) 2747 2867* (15,5) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) **2921* (31)** **($\nu_{s(CH_3)}$)** **2944* (17)** **($\nu_{a(CH_3)}$)** **2979* (18)** **($\nu'_{s(CH_3)}$)** **3022 (26)** **($\nu_{CH\ ar}$)** **3040 ($\nu_{CH\ ar}$)** **3074 (15)** **($\nu_{CH\ ar}$)** 3099 (5) ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3162 3350 3483* ($\nu_{SH} + \delta_{SH}$).

15. *p.tolualdéhyde.* — I.R. **430 (ν_{16a})** 444 468 **[481] (ν_{16b})** 520 556 600 **637 (ν_{6b})** [653] **[687] (ν_4)** 740 **756 ($\nu_{d'}$)** 775 783 **806 (ν_{11})** **846 (ν_d)** 882 893 907 927 **936 (ν_5)** **973 (ν_{17a})** 1002 (12) **1018 (8,5) (ν_{18a})** **1042* (12) (r_{CH_3})** 1084 (12) **1104 (9) (ν_{15})** 1116 (9) [1142] [1155] **[1166] (ν_{9a})** **1206 (ν_e)** **1213 ($\nu_{e'}$)** [1243] (67) [1247] (60) 1287 (27) **1295 (35) (ν_3)** 1305 (40) 1323 (7) 1348 (5) 1356 (6) **1381* (29) ($\delta_{s(CH_3)}$)** **1386* (32) ($\delta_{CH\ ald}$)** 1416 ($\nu_5 + \nu_{16b}$) **1429 (18) (ν_{19b})** **1447* (19) ($\delta_{a(CH_3)}$)** 1487 (12) 1576 (19) **1588 (48) (ν_{8b})** **[1606] (112) (ν_{8a})** 1689 **[1708]* (ν_{C-O})** 1808 ($\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1821 1864 1890 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1916 1949 1959 1974 2012 2049 2114 2150 2205 2381 2401 2437 2451 2550 2591 2625 2687 [2724]* (50) (2 $\delta_{CH\ ald}$) 2786 (26) **2813* (43) ($\nu_{CH\ ald}$)** 2863* (16) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) **2923* (24,5) ($\nu_{s(CH_3)}$)** **2953* (17,5) ($\nu_{a(CH_3)}$)** **2981* (16) ($\nu'_{s(CH_3)}$)** 3013 (19) (2 ν_{19a} ; $\nu_{19b} + \nu_{8b}$) **3027 (21) ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19b} + \nu_{8a}$)** **3064 (16) ($\nu_{CH\ ar}$)** 3090 (9) ($\nu_{19a} + \nu_{8b}$) 3195 ($\nu_{8a} + \nu_{8b}$) 3315 3386* (2 $\nu_{C=O}$) 3539.

R. [64] 188 (2) 210 (2) 304 (2) 347 (0,5) **406 (3) (ν_e)** 470 (0) 593 (0) **632 (4)** **700 (0,5)** 750 (2) **840 (4) (ν_{10a})** 996 (1) **1044* (1)** **1161 (8)** **1203 (8)** **1301 (2)** **1376* (2)** 1405 (2) **1505 (2) (ν_{19a})** **1601 (5)** **1689* ± 17,5 (10)** **2921* (0,5).**

---

16. *p.dinitrobenzène.* — I.R. *solution* **515* ($r''_{(NO_2)}$)** **710* (γ_{NO_2})** **[836]* ($\delta_{s(NO_2)}$)** **[873] (ν_{11})** 994 **[1013] (ν_{18a})** 1072 **[1102] (ν_e)** **[1106] (ν_{15})** 1163 1176 1198 1234 1257 [1322] **[1337]* ($\nu_{s(NO_2)}$)** [1379] **[1385] (ν_{19b})** 1407* (2 γ_{NO_2}) 1422 1698 1718 1800 1937 2122 2211 2420 2448 2465 2527 2645 2678* (2 $\nu_{s(NO_2)}$) 2692 2725 2756 2772 2850 2867* (15,5) ($\nu_{s(NO_2)} + \nu_{a(NO_2)}$) 2902 (10) 2930 2995 (3) **3040 (10) ($\nu_{CH\ ar}$)** **3087 (22) ($\nu_{CH\ ar}$)** 3110* (2 $\nu_{a(NO_2)}$) **3116 (31) ($\nu_{CH\ ar}$).**

Disque KBr. 443 **506 (ν_{16b})** **[519]*** **618 ($\nu_{d'}$)** **636 (ν_{6b})** **711*** 720 821 **[841]*** [874] **[1009]** **[1102]** **[1108]** 1131 ≃ 1170 1211 1239 1267 [1318] **[1342]*** 1376 **1388** 1409* **1476 (ν_{19a})** 1540* ($\gamma_{NO_2} + \delta_{s(NO_2)}$) **[1557]* ($\nu_{a(NO_2)}$)** 1701 1800 1946 2100 2188 2208 2272 2450 2467 2594 2690 2735 2760 2853 2898* ($\nu_{s(NO_2)} + \nu_{a(NO_2)}$) 2928 3014 **3040 ($\nu_{CH\ ar}$)** **3087 ($\nu_{CH\ ar}$)** 3107* **3118 ($\nu_{CH\ ar}$).**

R. [148] 906 (0) **1106 (0,5) ($\nu_{e'}$)** **1358* (4)** **1585 (0,5) (ν_{8ab}).**

---

17. *p.chloronitrobenzène.* — I.R. **468 (ν_{16b})** **[535]* ($r''_{(NO_2)}$)** **624 (ν_{6b})** [677] **691 (ν_4)** **[741]* (γ_{NO_2})** 829 **[847] (ν_{11})** **[855]* ($\delta_{s(NO_2)}$)** 935 **953 (ν_5)** **965 (ν_{17a})** 981 **[1014] (ν_{18a})** 1044 1064 **[1095] (ν_e)** **[1109] (ν_{15})** **1169 (ν_{9a})** 1207 1228 1279 **1311 (ν_3)** **[1343]* ($\nu_{s(NO_2)}$)** 1354 1385* ($r''_{(NO_2)} + \delta_{s(NO_2)}$) 1400 ($\nu_5 + \nu_{16b}$) **[1424] ($\nu_{19b}$)** **[1479] ($\nu_{19a}$)** **[1526]* ($\nu_{a(NO_2)}$)** **1569 ($\nu_{8b}$)** 1579* ($\gamma_{NO_2} + \delta_{s(NO_2)}$) **[1606] ($\nu_{8a}$)** 1668 1693* (2 $\delta_{s(NO_2)}$) 1720 1728 1784 1803 ($\nu_{11} + \nu_5$; $\nu_{11} + \nu_{17a}$) 1822 1842 1916 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1963 2123 2215 2273 2371 2455 2562 2593 2624 2649 2691* (2 $\nu_{s(NO_2)}$) 2714 2759 2853* (8) ($\nu_{a(NO_2)} + \nu_{s(NO_2)}$) 2874 2920 (3) 2944 (2) (2 ν_{19a}) 2963 (1,5) 2997 (1,5) ($\nu_{19b} + \nu_{8b}$) 3033* (4) (2 $\nu_{a(NO_2)}$) **3079 (8,5) ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19a} + \nu_{8a}$)** **3102 (16,5) ($\nu_{CH\ ar}$)** 3182 ($\nu_{8a} + \nu_{8b}$) 3207 (1,5) (2 ν_{8a}).

R. [148] **629 (3)** 672 (0,5) **741 (0,5) (ν_d)** 804 (0,5) **856* (4)** 899 (0,5) **962 (0,5)** **1097 (2)** **1108 (8) ($\nu_{e'}$)** **1170 (1)** **1342* (15)** 1356 (2) **1425 (0)** **1478 (0,5)** **1523* (1)** **1576 (6).**

18. *p.bromonitrobenzène.* — I.R. **[459] (ν_{16b})** **[481] ($\nu_{d'}$)** **525* ($r''_{(NO_2)}$)** **622 (ν_{6b})** **[674] (ν_4)** **[737]* (γ_{NO_2})** 775 820 **[843] (ν_{11})** **[851]* ($\delta_{s(NO_2)}$)** 916 935 **951 (ν_5)** **965 (ν_{17a})** 1003 **[1012] (ν_{18a})** 1048 **[1068] (ν_e)** 1078 **1101 ($\nu_{e'}$)** **1108 (ν_{15})** **1171 (ν_{9a})** 1195 1225 1270 1280 **1306 (ν_3)** 1326 **[1344]* ($\nu_{s(NO_2)}$)** [1355] 1362* ($r''_{(NO_2)} + \delta_{s(NO_2)}$) 1397 ($\nu_5 + \nu_{16b}$) **1414 ($\nu_{19b}$)** 1423 1441 **[1474] ($\nu_{19a}$)** **[1532]* ($\nu_{a(NO_2)}$)** [1579]* ($\gamma_{NO_2} + \delta_{s(NO_2)}$) **[1603] ($\nu_{8a}$)** 1631 1663 1690* (2 $\delta_{s(NO_2)}$) 1723 1782 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1823 1916 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1961 2213 2275 2372 2452 2534 2561 2583 2612 2636 2680* (2 $\nu_{s(NO_2)}$) 2750 2851 2863* ($\nu_{a(NO_2)} + \nu_{s(NO_2)}$) 2880 2925 (4) 2954 2992 (2) 3028 (3,5) **3077 (8) ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19a} + \nu_{8a}$)** **3099 (15,5) ($\nu_{CH\ ar}$)** 3203 (2 ν_{8a}).

R. [148] 586 (1) **624 (3)** **707 (1) (ν_d)** **853* (5)** 901 (0,5) **1071 (8)** **1107 (10)** 1134 (0,5) **1174 (3)** **1332* (10)** + **1350* (12)** 1420 (2) **1471 (2)** **1517* (2)** **1571 (7) (ν_{8b})**.

---

19. *p.iodonitrobenzène.* — I.R. **452 ($\nu_{d'}$)** **[458] (ν_{16b})** **523* ($r''_{(NO_2)}$)** **618 (ν_{6b})** **[673] (ν_4)** **[734]* (γ_{NO_2})** 814 **[841] (ν_{11})** **[849]* ($\delta_{s(NO_2)}$)** **954 (ν_5)** 999 **[1009] (ν_{18a})** **[1053] (ν_e)** 1077 1092 **1102 ($\nu_{e'}$)** **1107 (ν_{15})** **1176 (ν_{9a})** 1236 (2 ν_{6b}) 1267 1280 **1306 (ν_3)** 1323 **[1344]* ($\nu_{s(NO_2)}$)** [1353] 1370* ($r''_{(NO_2)} + \delta_{s(NO_2)}$) 1392 ($\nu_5 + \nu_{16b}$) **1410 ($\nu_{19b}$)** **[1472] ($\nu_{19a}$)** **[1529]* ($\nu_{a(NO_2)}$)** 1574* ($\gamma_{NO_2} + \delta_{s(NO_2)}$) **1599 ($\nu_{8a}$)** 1660 1723 1786 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1811 1916 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 2210 2283 2369 2450 2578 2863* ($\nu_{a(NO_2)} + \nu_{s(NO_2)}$) 2876 2919 2949 2984 3021 (3) 3050* (2) (2 $\nu_{a(NO_2)}$) **3072 (5) ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19a} + \nu_{8a}$)** **3095 (12) ($\nu_{CH\ ar}$)** 3148 (2 ν_{8b}) 3176 (1,5) ($\nu_{8a} + \nu_{8b}$) 3196 (2) (2 ν_{8a}).

---

20. *p.fluoronitrobenzène.* — I.R. **491 (ν_{16b})** **526* ($r''_{(NO_2)}$)** **[619] ($\nu_{d'}$)** 665 **[678] (ν_4)** 702 **748* (γ_{NO_2})** 767 **806 (ν_d)** **[853] (ν_{11})** **[863]* ($\delta_{s(NO_2)}$)** 931 **950 (ν_5)** 985 **[1011] (ν_{18a})** 1021 1054 1069 **[1090] (ν_{15})** 1101 **[1111] (ν_e)** **[1150] (ν_{9a})** 1170 1232 **[1244] ($\nu_{e'}$)** 1285 1295 **1327 (ν_3)** **[1347]* ($\nu_{s(NO_2)}$)** 1361* ($r''_{(NO_2)} + \delta_{s(NO_2)}$) 1389 1414 **1429 ($\nu_{19b}$)** 1445 ($\nu_5 + \nu_{16b}$) [1466] **[1496] ($\nu_{19a}$)** **[1531]* ($\nu_{a(NO_2)}$)** 1595* ($\gamma_{NO_2} + \delta_{s(NO_2)}$) **[1621] ($\nu_{8a}$)** 1646 1663 1701 1721* (2 $\delta_{s(NO_2)}$) 1730 1769 1803 ($\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1813 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$) 1847 1866 1909 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1958 1974 2025 2051 2094 2112 2168 2220 2254 2298 2329 2394 2455 2522 2562 2605 2625 2643 2684* (2 $\nu_{s(NO_2)}$) 2705 2729 2778 2862* ($\nu_{s(NO_2)} + \nu_{a(NO_2)}$) 2885 2903 2919 2939 (4) 2962 2982 (2) 2995 (2) (2 ν_{19a}) 3026 (2) ($\nu_{19b} + \nu_{8b}$) 3063* (2 $\nu_{a(NO_2)}$) **3089 (21) ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19a} + \nu_{8b}$)** **3121 (12) ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19a} + \nu_{8a}$)** 3185 (1,5) (2 ν_{8b}) 3237 (1,5) (2 ν_{8a}) 3315.

R. [148] 305 (3) **354 (2) (ν_c)** **410 (1) (ν_{16a})** **491 (0,5)** **526* (1)** 595 (00) **627 (7) (ν_{6b})** **680 (0,5)** **748* (3)** **806 (1)** **834 (0) (ν_{10a})** **865* (15)** **974 (0) (ν_{17a})** **1110 (18)** **1150 (4)** 1182 (0) 1225 (3) **1244 (5)** **1322 (0,5)** **1344* (20)** 1362* (8) **1426 (3)** **1492 (6)** **1526* (5)** 1559 (00) **1592 (13) (ν_{8b})** **1618 (0,5)** 1701 (0,5) 1730 (0,5) **3089 (2) ($\nu_{CH\ ar}$)**.

---

21. *p.nitroanisole.* — I.R. 488 **501 (ν_{16b})** **534* ($r''_{(NO_2)}$)** **[618] ($\nu_{d'}$)** **[633] (ν_{6b})** 650 **[688] (ν_4)** **[751]* (γ_{NO_2})** **785 (ν_d)** 804 823 **844 (ν_{11})** **[859]* ($\delta_{s(NO_2)}$)** 916 **947 (ν_5)** **963 (ν_{17a})** **[1032]* ($r''_{(CH_3)}$)** 1070 **1103 (ν_e)** **[1111] (ν_{15})** 1151 **[1170] (ν_{9a})** **1181* ($r_{\perp(CH_3)}$)** 1235

1251 [**1262**] ($\nu_{e'}$) **1295** (ν_3) 1332 [**1343**]* ($\nu_{s(NO_2)}$) 1377* ($r''_{(NO_2)} + \delta_{s(NO_2)}$) **1421 (25)** ($\nu_{19b}$) [**1441**]* **(73)** ($\delta_{s(CH_3)}$) [**1459**]* **(95)** ($\delta'_{s(CH_3)}$) **1465***($\delta_{a(CH_3)}$) [**1500**] **(430)** ($\nu_{19a}$) [**1518**]* **(520)** ($\nu_{a(NO_2)}$) [**1593**] **(397)** (ν_{8b}) [1610]* (170) ($\gamma_{NO_2} + \delta_{s(NO_2)}$) 1647 1689 1730 1746 1766 1791 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1804 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$) 1815 1866 1893 1907 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1920 1957 1970 2011 2051 2083 2120 2158 2171 2197 2221 2286 2335 2373 2406 2450 2519 2558 2590 2622 2659 2700 2760 2790 **2839*** **(40)** ($\nu_{s(CH_3)}$) 2899* (19) ($\delta_{a(CH_3)} + \delta'_{s(CH_3)}$) 2917* (17) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) 2930 2941* (32) (2 $\delta'_{s(CH_3)}$) **2962*** **(32)** ($\nu_{a(CH_3)}$) **3010*** **(21)** ($\nu'_{s(CH_3)}$) **3085 (13)** ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19a} + \nu_{8b}$) 3112 ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3185 (2 ν_{8b}) 3206 (2 ν_{8a}) 3303 3341 3377 3457.

R. [148] **628 (0)** **694 (0)** **864* (9)** 912 (0,5) **970 (0,5)** **1013 (1)** (ν_{18a}) **1109 (12)** **1177 (6)** **1257 (13)** **1300 (4)** **1334* (18)** 1383*(2) **1448* (4)** **1503 (2)** **1533* (1)** **1589 (8)** **1604 (0)** (ν_{8a}).

---

22. *p.nitrobenzoate de méthyle.* — I.R. **505** (ν_{16b}) **539*** ($r''_{(NO_2)}$) **628** (ν_{6b}) **694** (ν_4) **711** (ν_d) [**719**]* (δ_{OCO} ou γ_{NO_2}) 759 [**783**]* (δ_{OCO} ou γ_{NO_2}) [818] [**858**]* ($\delta_{s(NO_2)}$) [**872**] (ν_{11}) [**963**]* ($\nu_{s(C-O-C)}$) 1011 [**1016**] (ν_{18a}) 1082 [**1101**] (ν_e) **1107** (ν_{15}) [**1113**]* ($\nu_{a(C-O-C)}$) **1171** (ν_{9a}) **1191*** (r_{CH_3}) 1207 1240 [**1276**] ($\nu_{e'}$) 1298 **1321** (ν_3) [**1349**]* ($\nu_{s(NO_2)}$) 1361 1392* ($r''_{(NO_2)} + \delta_{s(NO_2)}$) **1411** ($\nu_{19b}$) [**1437**]* **(170)** ($\delta_{s(CH_3)}$) **1458*** **(33)** ($\delta_{a(CH_3)}$) **1491** (ν_{19a}) [**1533**]* ($\nu_{a(NO_2)}$) **1602** (ν_{8a}) [1608]* ($\gamma_{NO_2} + \delta_{s(NO_2)}$) 1657 1694 1709* (2 $\delta_{s(NO_2)}$) [**1735**]* **(500)** ($\nu_{C=O}$) 1776 1810 1839 1937 1944 2011 2069 2094 2212 2383 2452 2464 2547 2593 2682* (2 $\nu_{s(NO_2)}$) 2703 2763 2780 2845* (10) (2 $\delta_{s(CH_3)}$) 2866* (10) ($\nu_{a(NO_2)} + \nu_{s(NO_2)}$; $\delta_{a(CH_3)} + \delta_{s(CH_3)}$) 2905* (8) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) **2952*** **(40)** ($\nu_{s(CH_3)}$) **2999*** **(15)** ($\nu_{a(CH_3)}$) **3025*** **(9)** ($\nu'_{s(CH_3)}$) 3055* (8) (2 $\nu_{a(NO_2)}$) **3082 (7)** ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19a} + \nu_{8a}$) **3110 (8)** ($\nu_{CH\ ar}$).

R. [148] 666 (0) **784* (00)** 818 (0) **859* (3)** **1104 (6)** **1350* (9)** 1394* (0,5) **1599 (5)** **1718* (3)**.

---

23. *p.nitroacétophénone.* — I.R. **504** (ν_{16b}) **539*** ($r''_{(NO_2)}$) [**583**]* (γ_{C-O}) [**614**] ($\nu_{d'}$; ν_{6b}) 653 [**687**] (ν_4) [**743**]* (γ_{NO_2}) [**747**] (ν_d) **830** (ν_{10a}) [**856**]* ($\delta_{s(NO_2)}$) **956*** ($r''_{(CH_3)}$) **976** (ν_{17a}) **1014** (ν_{18a}) 1021 **1072*** ($r_{\perp(CH_3)}$) **1095** (ν_{15}) **1108** (ν_e) **1173** (ν_{9a}) 1233 1243 [**1257**] **(221)** ($\nu_{e'}$) [1295] (57) [**1316**] **(110)** (ν_3) [**1344**]* **(440)** ($\nu_{s(NO_2)}$) [**1357**]* **(140)** ($\delta_{s(CH_3)}$) 1375* ($r''_{(NO_2)} + \delta_{s(NO_2)}$) **1399 (40)** ($\nu_{19b}$) 1411 (45) 1425 (40) **1446* (14)** ($\delta_{a(CH_3)}$) [**1531**]* **(537)** ($\nu_{a(NO_2)}$) [**1605**] **(138)** (ν_{8a}) [**1700**]* **(470)** ($\nu_{C=O}$) 1789 1807 ($\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1831 1917 1936 1955 2212 2448 2500 2609 2652 2681* (2 $\nu_{s(NO_2)}$; 2 $\delta_{s(CH_3)}$) 2782* (2) ($\delta_{a(CH_3)} + \delta_{s(CH_3)}$) 2834 2864* (10) ($\nu_{a(NO_2)} + \nu_{s(NO_2)}$) 2903 **2920*** **(4)** ($\nu_{s(CH_3)}$) 2942 **2963*** **(7)** ($\nu_{a(CH_3)}$) **3006*** **(10)** ($\nu'_{s(CH_3)}$) 3049* (7) (2 $\nu_{a(NO_2)}$) **3069 (9)** ($\nu_{CH\ ar}$) **3080 (10)** ($\nu_{CH\ ar}$) **3108 (10)** ($\nu_{CH\ ar}$) 3200 (2 ν_{8a}).

---

24. *p.nitrobenzonitrile.* — I.R. *solution.* [**683**] (ν_4) 711 [**748**]* (γ_{NO_2}) 763 **857*** ($\delta_{s(NO_2)}$) 1009 **1017** (ν_{18a}) 1095 **1105** (ν_e) **1112** (ν_{15}) **1174** (ν_{9a}) **1188** ($\nu_{e'}$) 1279 1289 **1309** (ν_3) [**1345**]* ($\nu_{s(NO_2)}$) 1367 1403 **1426** (ν_{19b}) 1439 **1488** (ν_{19a}) 1520 [**1536**]* ($\nu_{a(NO_2)}$)

1602 (ν_{8a}) 1688 1832 1931 2172 **2238* (ν_{CN})** 2449 2867* (18,5) ($\nu_{a(NO_2)} + \nu_{s(NO_2)}$) 2894 (2,5) 2943 (4) 2990 (3) 3051* (7,5) (2 $\nu_{a(NO_2)}$) **3080 (13,5) ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19a} + \nu_{8a}$)** **3109 (21,5) ($\nu_{CH\ ar}$).**

Disque KBr. [**541**]* (**r''$_{(NO_2)}$**) 561 [**571**] (**$\nu_{d'}$**) **641 (ν_{6b})** [**683**] 714 [**748**]* 763 834 [**862**]* **1016 1105 1116 1188 1200** 1234 [1295] **1317** [**1347**]* 1369 1406 **1434** 1441 [**1489**] 1506 $\simeq$ [**1536**] 1549 [**1602**] 1695 1838 1940 [**2230**]* 2293 2331 2353 2445 2857 2941 2985 3049* 3067 **3101 ($\nu_{CH\ ar}$).**

R. [148]. 250 (00) **577 (00) 637 (2)** 714 **749* (0) 771 (0) (ν_d) 863* (5)** 911 (0) 981 (0) **1106 (8) 1186 (5) 1349* (16)** 1363 (2) **1434 (1)** 1472 (0) **1540* (3) 1599 (10)** 1718 (1) **2230* (7).**

---

25. *p.nitroaniline.* — I.R. *solution.* **688 (ν_4)** [**741**]* (**γ_{NO_2}**) 751 837 [**845**] (**ν_{11}**) **854* ($\delta_{s(NO_2)}$)** **950 (ν_5)** **1015 (ν_{18a})** **1049* (r$_{NH_2}$)** **1095 (ν_e)** [**1112**] (**ν_{15}**) 1124 1165 [**1178**] (**ν_{9a}**) 1212 [1231] 1264 [**1303**] (**$\nu_{e'}$**) [**1334**]* (**$\nu_{s(NO_2)}$**) 1371 [**1380**] (**ν_{19b} ; $r''_{(NO_2)} + \delta_{s(NO_2)}$**) 1719 1746 2445 2510 2629 2672* (2 $\nu_{s(NO_2)}$) 2774 2836* ($\nu_{a(NO_2)} + \nu_{s(NO_2)}$) 2851 2867 2932 2949 2999* (2 $\nu_{a(NO_2)}$) 3023 **3052 ($\nu_{CH\ ar}$)** **3078 ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19a} + \nu_{8a}$)** **3109 ($\nu_{CH\ ar}$)** 3212* (2 $\delta_{s(NH_2)}$) [**3417**]* (**$\nu_{s(NH_2)}$**) [**3510**]* (**$\nu_{a(NH_2)}$**).

Disque KBr. [**491**] (**ν_{16b}**) [**537**]* (**γ_{NO_2}**) [**654**] (**ν_{6b}**) **699** [**754**]* **804 (ν_d)** 823 [**844**] **860* 961 971 (ν_{17a})** 998 **1092** [**1105**] 1134 1169 **1182** 1191 1228 1255 1300 [**1326**] (**ν_3**) **1336*** 1351 **1394 (ν_{19b})** 1445 ($\nu_5 + \nu_{16b}$) [1470] [**1480**] (**ν_{19a}**) [**1503**]* (**$\nu_{a(NO_2)}$**) 1551 [1587]* ($\gamma_{NO_2} + \delta_{s(NO_2)}$) $\simeq$ [**1595**] (**ν_{8a}**) $\simeq$ [**1629**]* (**$\delta_{s(NH_2)}$**) 1748 1778 1815 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$) 1923 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1970.

---

26. *p.nitrophénol.* — I.R. *solution.* 675 **751* (γ_{NO_2})** **847 (ν_{11})** **864* ($\delta_{s(NO_2)}$)** [**1095**] (**ν_e**) [**1111**] (**ν_{15}**) [**1163**] (**ν_{9a}**) [**1172**]* (**$\delta_{OH\ libre}$**) **1221* ($\delta_{OH\ ass}$)** 1256 [**1275**] (**$\nu_{e'}$**) **1308 (ν_3)** [**1341**]* (**$\nu_{s(NO_2)}$**) 1741 1756 1769 2452 2546 2610 2671* (2 $\nu_{s(NO_2)}$) 2712 2772 2842* ($\nu_{a(NO_2)} + \nu_{s(NO_2)}$) 2854 2942 2955 2990* (2 $\nu_{a(NO_2)}$) 3037 **3052 ($\nu_{CH\ ar}$)** **3080 ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19a} + \nu_{8a}$)** **3123 ($\nu_{CH\ ar}$)** 3197 (2 ν_{8a}) 3228 **3381* ($\nu_{OH\ ass}$)** [**3591**]* (**$\nu_{OH\ libre}$**).

Disque KBr. **415 (ν_{16a})** [**498**] (**ν_{16b}**) **537* (r''$_{(NO_2)}$)** [**631**] (**$\nu_{d'}$**) **635 (ν_{6b})** **695 (ν_4)** [**755**]* **816 (ν_d)** 822 830 [**853**] [**868**]* **964 (ν_5)** **970 (ν_{17a})** **1007 (ν_{18a})** **1104** [**1111**] [**1168**] 1195 [**1215**]* $\simeq$ [**1272**] [1284] [**1324**]* (**$\delta_{OH\ ass}$**) [**1347**]* 1383 1399* ($r''_{(NO_2)} + \delta_{s(NO_2)}$) 1419 1436 1449 ($\nu_5 + \nu_{16b}$) [**1495**] (**$\nu_{19a}$**) [**1514**]* (**$\nu_{a(NO_2)}$**) [**1588**] (**$\nu_{8a}$**) [1613]* ($\gamma_{NO_2} + \delta_{s(NO_2)}$) 1776 1921 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1976 2096 2217 2331 2353 2433 2500 2532 2567 2659 2717 2817 2865* ($\nu_{a(NO_2)} + \nu_{s(NO_2)}$) **3077 ($\nu_{CH\ ar}$)** **3110 ($\nu_{CH\ ar}$)** **3311* ($\nu_{OH\ ass}$)** $\simeq$ 3413.

R. [148]. 582 (0,5) **634 (4) 698 (0,5) 869* (10)** 903 (0) 919 (0) **962 (0) 1108 (12) 1164 (6) 1211* + 1223* (6) 1291 (9) 1328* (16) 1346* (4)** 1389 (1) 1449 (1) **1509* (2) 1587 (6)** 1613* (5).

27. *Chlorure de p.nitrobenzoyle.* — I.R. **[691]** (ν_4) **[708]** (ν_d) **[758]*** (γ_{NO_2}) **[840]** (ν_{11}) **[865]*** ($\delta_{s(NO_2)}$) **[889]*** (ν_{C-Cl}) **968** (ν_5) **1014** (ν_{18a}) **1100** (ν_e) **1107** (ν_{15}) **[1172]** (ν_{9a}) **[1193]** ($\nu_{e'}$) 1234 1258 1293 **[1318]** (ν_3) **[1348]*** ($\nu_{s(NO_2)}$) 1386* ($r''_{(NO_2)} + \delta_{s(NO_2)}$) **1395** ($\nu_{19b}$) 1410 ($\nu_5 + \nu_{16b}$) **1489** ($\nu_{19a}$) **[1537]*** ($\nu_{a(NO_2)}$) **1598** ($\nu_{8a}$) [1607]* ($\gamma_{NO_2} + \delta_{s(NO_2)}$) [1729]* (2 $\delta_{s(NO_2)}$) [1763]* (2 ν_{C-Cl}) **[1790]*** ($\nu_{C=O}$) 1886 1925 1961 2386 2453 2493 2519 2586 2610 2643 2686* (2 $\nu_{s(NO_2)}$) 2706 2758 2787 2871* (11,5) ($\nu_{s(NO_2)} + \nu_{a(NO_2)}$) 2919 (3,5) 2951 (4) 2995 (2,5) ($\nu_{19b} + \nu_{8a}$) 3010 (2) 3051* (9) (2 $\nu_{a(NO_2)}$) **3081 (7)** ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19a} + \nu_{8a}$) **3108 (16)** ($\nu_{CH\ ar}$) 3194 (2 ν_{8a}) 3361 3392 3486 3505.

R. [64]. **239 (4)** (ν_c) **396 (2)** (ν_{16a}) **453 (4)** (ν_{16b}) **523* (2)** ($r''_{(NO_2)}$) 554 (2) **623 (5)** (ν_{6b}) **752* (1) 838 (1)** (ν_{10a}) **1095 (1) 1175 (0) 1349* (4)** 1375 (00) **1539* (0,5) 1594 (5) 1752* ± 9,5 (0,5) 3079 (00)** ($\nu_{CH\ ar}$).

---

28. *p.nitrobenzaldéhyde.* — I.R. *solution.* 453 **512** (ν_{16b}) **532*** ($r''_{(NO_2)}$) **677** (ν_4) 685 **[738]*** (γ_{NO_2}) **[812]** (ν_{11}) 822 **833** (ν_d) **[850]*** ($\delta_{s(NO_2)}$) **957** (ν_5) **974** (ν_{17a}) 1001 **1013** (ν_{18a}) **1096** (ν_e) **1103** (ν_{15}) **1164** (ν_{9a}) **[1195]** ($\nu_{e'}$) 1279 1291 **1320** (ν_3) **[1342]*** ($\nu_{s(NO_2)}$) 1357 **1382*** ($\delta_{CH\ ald}$) 1402 **1418** (ν_{19b}) 1450 ($\nu_5 + \nu_{16b}$) **[1536]*** ($\nu_{a(NO_2)}$) **1605** (ν_{8a}) 1678 **[1714]*** ($\nu_{C=O}$) 1809 1933 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 2053 2392 2449 2670* (2 $\nu_{s(NO_2)}$) 2703 [2725]* (310) (2 $\delta_{CH\ ald}$) 2751 [2780] (230) **[2817]* (456)** ($\nu_{CH\ ald}$) [2833] (370) [2865]* (150) ($\nu_{s(NO_2)} + \nu_{a(NO_2)}$) 2907 2943 2971 (2 ν_{19a}) 3020 ($\nu_{19b} + \nu_{8a}$) 3040 (4,5) 3060* (10,5) (2 $\nu_{a(NO_2)}$) **3080 (10,5)** ($\nu_{CH\ ar}$) **3108 (12,5)** ($\nu_{CH\ ar}$) 3320.

Disque KBr. 466 **514 539* 679** 688 **740*** 773 ≃ **[818]** ≃ **[852]*** 867 **1007** 1086 **1103 1108** 1155 **1166** ≃ **[1197]** 1286 1303 **1326** ≃ **1350* 1382*** 1402 **1420** 1444 ≃ **[1525]*** **[1607]** 1631 1681 ≃ **[1714]*** 1819 1888 1950.

R. [148]. **626 (2)** (ν_{6b}) **866* (4) 1104 (9) 1156 (0) 1198 (2) 1347* (12)** 1414 (0) **1491 (00)** (ν_{19a}) **1539* (1) 1596 (10) 1706* (4).**

---

29. *p.nitrobenzoate d'éthyle.* — I.R. **710** (ν_d) **[719]*** (δ_{O-C-O} ou γ_{NO_2}) **[783]*** (δ_{O-C-O} ou γ_{NO_2}) [841] **862*** ($\delta_{s(NO_2)}$) **[873]** (ν_{11}) **967*** ($\nu_{s(C-O-C)}$) 1009 **[1016]** (ν_{18a}) 1022 1082 **[1101]** (ν_e) **1108** (ν_{15}) **1121*** ($\nu_{a(C-O-C)}$) **1172** (ν_{9a}) 1218 1240 **[1272]** ($\nu_{e'}$) 1300 **1319** (ν_3) 1342 **[1351]*** ($\nu_{s(NO_2)}$) **1368*** ($\delta_{s(CH_3)}$) 1391* ($r''_{(NO_2)} + \delta_{s(NO_2)}$) **[1412]** ($\nu_{19b}$) **1447*** ($\delta'_{s(CH_3)}$) **1465*** ($\delta_{a(CH_3)}$) **1476*** ($\delta_{s(CH_2)}$) **1491** ($\nu_{19a}$) **[1532]*** ($\nu_{a(NO_2)}$) **[1602]** ($\nu_{8a}$) [1609]* ($\gamma_{(NO_2)} + \delta_{s(NO_2)}$) 1655 1688 **[1729]*** ($\nu_{C=O}$) 1810 1841 1880 1943 1957 1980 2031 2056 2086 2118 2137 2201 2213 2227 2250 2276 2314 2368 2392 2452 2486 2516 2547 2572 2589 2615 2633 2706* (2 $\nu_{s(NO_2)}$) 2767 2783 2821 2869* (18) (2 $\delta'_{s(CH_3)}$; $\nu_{a(NO_2)} + \nu_{s(NO_2)}$) **2904* (19,5)** ($\nu_{s(CH_2)}$; 2 $\delta_{a(CH_3)}$) **2935* (24)** ($\nu_{s(CH_3)}$) **2959*** ($\nu_{a(CH_2)}$) **[2980]* (66)** ($\nu'_{s(CH_3)}$) 3053* (9,5) (2 $\nu_{a(NO_2)}$) **3080 (7,5)** ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19a} + \nu_{8a}$) **3109 (11)** ($\nu_{CH\ ar}$) 3209 (2 ν_{8a}).

R. [80]. **626 (3)** (ν_{6b}) **781* (1) 859* (4)** 1036 (2) **1105 (8) 1166 (2) 1274 (3) 1340* (15)** 1394* (2) **1444* (2) 1528* (4) 1596 (10) 1719* ± 7 (7) 2918* (0,5)** ($\nu_{s(CH_2)}$) **2989* (0,5) 3090 (0)** ($\nu_{CH\ ar}$).

30. *α.chloro p.nitrotoluène.* — I.R. **[712]* (ν_{C-Cl})** **758* (γ_{NO_2})** **[802] (ν_d)** **815 (ν_{11})** **850 (ν_{10a})** **[858]* ($\delta_{s(NO_2)}$)** 917 **958 (ν_5)** **1016 (ν_{18a})** **1086 (ν_{15})** **1107 (ν_e)** **1177 (ν_{9a})** **1204 ($\nu_{e'}$)** 1233 [1263] (90) 1306 (27) **1324 (32) (ν_3)** **[1349]* (720) ($\nu_{s(NO_2)}$)** 1389 (10) **1413 (12) (ν_{19b})** **1445* (17) ($\delta_{s(CH_2)}$)** **1492 (24) (ν_{19a})** **[1528]* (664) ($\nu_{a(NO_2)}$)** **[1608] (83) (ν_{8a} ; $\gamma_{NO_2} + \delta_{s(NO_2)}$)** 1672 1736 1796 ($\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1926 1977 2126 2215 2380 2415 2453 2524 2618 2638 2684* (2 $\nu_{s(NO_2)}$) 2711 2764 2796 (2) **2863* (13) ($\nu_{s(CH_2)}$; $\nu_{a(NO_2)} + \nu_{s(NO_2)}$)** **2955* ($\nu_{a(CH_2)}$)** 2998 3061* (6,5) (2 $\nu_{a(NO_2)}$) **3084 (12,5) ($\nu_{CH\ ar}$)** **3115 (5,5) ($\nu_{CH\ ar}$)** 3217 (1,5) (2 ν_{8a}).

---

31. *α.bromo p.nitrotoluène.* — I.R. **[695] (ν_4)** **752* (γ_{NO_2})** **[800] (ν_d)** **817 (ν_{11})** **853 (ν_{10a})** **[862]* ($\delta_{s(NO_2)}$)** **957 (ν_5)** **1017 (ν_{18a})** **1093 (ν_{15})** **1109 (ν_e)** **1178 (ν_{9a})** **1197 ($\nu_{e'}$)** 1223 1241 1294 ($\simeq$ 7) **1320 (26) (ν_3)** **[1346]* (371) ($\nu_{s(NO_2)}$)** 1388 (21) **1416 (10) (ν_{19b})** 1431 **1442* (15) ($\delta_{s(CH_2)}$)** **1497 (17) (ν_{19a})** **[1528]* (428) ($\nu_{a(NO_2)}$)** **1601 (43) (ν_{8a})** [1608]* (75) ($\gamma_{NO_2} + \delta_{s(NO_2)}$) 1678 1723 1742 1794 1819 1926 1977 2099 2128 2217 2383 2417 2456 2559 2616 2640 2687* (2 $\nu_{s(NO_2)}$) 2713 2768 2796 2825 **2861* ($\nu_{s(CH_2)}$; $\nu_{a(NO_2)} + \nu_{s(NO_2)}$)** 2896 2946 (7,5) **2966* (9,5) ($\nu_{a(CH_2)}$)** 3013 3055* (7) (2 $\nu_{a(NO_2)}$) **3080 (13,5) ($\nu_{CH\ ar}$)** **3110 (6) ($\nu_{CH\ ar}$)** $\simeq$ 3178 3210 (2 ν_{8a}).

---

32. *p.nitrophénylacétonitrile.* — I.R. *solution.* **735* (γ_{NO_2})** 751 **795 (ν_d)** **845 (ν_{11})** **860* ($\delta_{s(NO_2)}$)** 925 **1017 (ν_{18a})** 1091 **1100 (ν_e)** **1110 (ν_{15})** 1169 **1181 (ν_{9a})** 1248 (2 ν_{6b}) 1262 **1294 (ν_3)** 1319 **[1347]* ($\nu_{s(NO_2)}$)** **1418 (ν_{19b})** **[1530]* ($\nu_{a(NO_2)}$)** 2807 2862* ($\nu_{a(NO_2)} + \nu_{s(NO_2)}$) 2902 2919 2947 2983 (2 ν_{19a}) 3009 3044* (2 $\nu_{a(NO_2)}$) **3056 ($\nu_{CH\ ar}$)** **3080 ($\nu_{CH\ ar}$)** **3112 ($\nu_{CH\ ar}$)** 3193 3214 (2 ν_{8a}).

Disque KBr. **466 (ν_{16b})** 512,5 **528* ($r''_{(NO_2)}$)** **584 ($\nu_{d'}$)** **627 (ν_{6b})** 662 **681 (ν_4)** **[736]*** **796** **[834]** **[862]*** 926 **946 (ν_5)** **972 (ν_{17a})** **1012** 1087 **1108** **1114** **1183** **1203 ($\nu_{e'}$)** 1212 1244 1268 **[1346]*** 1407 ($\nu_5 + \nu_{16b}$) **1418** **1441* ($\delta_{s(CH_2)}$)** 1453 **[1493] (ν_{19a})** $\simeq$ **[1513]*** [1600]* ($\gamma_{NO_2} + \delta_{s(NO_2)}$) **[1610] ($\nu_{8a}$)** 1802 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$) 1901 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1944 2207 **[2245]* ($\nu_{CN}$)** 2257 2331 2350 2448 2809 2907 2941.

---

33. *αα' dibromo p.nitrotoluène.* — I.R. **[696] (ν_4)** **757* (γ_{NO_2})** **810 (ν_d)** **818 (ν_{11})** [858] **864* ($\delta_{s(NO_2)}$)** **956 (ν_5)** **967 (ν_{17a})** **1016 (ν_{18a})** **1097 (ν_{15})** **[1109] (ν_e)** [1144] 1160 **1178 (ν_{9a})** **1223 ($\nu_{e'}$)** 1231 1268 **1293 (16) (ν_3)** 1310 (21) 1323 (49) **[1349]* (1000) ($\nu_{s(NO_2)}$)** 1390 (17) **1415 (33) (ν_{19b})** **1492 (43) (ν_{19a})** **[1529]* (500) ($\nu_{a(NO_2)}$)** 1600* (48,5) ($\gamma_{NO_2} + \delta_{s(NO_2)}$) **[1608] (88) ($\nu_{8a}$)** 1681 1715 1756 1792 1815 1822 1913 1924 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1938 1973 1995 2130 2217 2392 2420 2459 2527 2599 2616 2647 2686* (2 $\nu_{s(NO_2)}$) 2710 2762 2794 2822 2836 2864* ($\nu_{s(NO_2)} + \nu_{a(NO_2)}$) 2943 (3) 2975 (2 ν_{19a}) **3013* (6) (ν_{CH})** 3042 (4) 3059* (4,5) (2 $\nu_{a(NO_2)}$) **3080 (13,5) ($\nu_{CH\ ar}$)** **3107 (8) ($\nu_{CH\ ar}$)** 3210 (2 ν_{8a}).

---

34. *p.nitrobenzamide.* — I.R. *disque KBr.* **407 (ν_{16a})** 446 **[500] (ν_{16b})** $\simeq$ 508 **540* ($r''_{(NO_2)}$)** **612 ($\nu_{d'}$)** **637 (ν_{6b})** 649 660 **698 (ν_4)** 708 713 731 **762* (γ_{NO_2})** 773 791 **836 (ν_{10a})** **856* ($\delta_{s(NO_2)}$)** **871 (ν_{11})** **1011 (ν_{18a})** **1094 (ν_{15})** **1108 (ν_e)** 1119 1135 1142 1238 1283

1303 (ν_3) 1323 **[1345]* ($\nu_{s(NO_2)}$)** 1391* ($r''_{(NO_2)} + \delta_{s(NO_2)}$) **[1410] ($\nu_{19b}$)** 1436 1457 **1494 ($\nu_{19a}$)** **[1525]* ($\nu_{a(NO_2)}$)** **[1595] ($\nu_{8ab}$)** 1609* ($\gamma_{NO_2} + \delta_{s(NO_2)}$) **1676* ($\nu_{C=O}$)** 1919 1960 2446 2766 2793 2818 2851* ($\nu_{s(NO_2)} + \nu_{a(NO_2)}$) 2996 ($\nu_{19b} + \nu_{8ab}$) **3060 ($\nu_{CH\ ar}$)** **3070 ($\nu_{CH\ ar}$)** **3095 ($\nu_{CH\ ar}$)** **3120 ($\nu_{CH\ ar}$)** [3179] (2 ν_{8ab}) 3275 3295 **3348*** **3418*** **[3487]***.

R. [148]. **722 (1) (ν_d)** **862* (14)** 906 (0,5) **971 (3) (ν_{17a})** **1018 (6)** **1108 (16)** **1175 (8) (ν_{9a})** 1231 (6) **1257 (16) ($\nu_{e'}$)** **1299 (7)** **1334* (18)** 1382* (6) 1445 (5) **1502 (7)** **1531* (4)** **1588 (14) (ν_{8b})** **1604 (5) (ν_{8a})**.

---

35. *p.dichlorobenzène.* — I.R. **[485] (ν_{16b})** 523 538 **[547] ($\nu_{d'}$)** 558 570 674 782 805 **[816] (ν_{11})** 825 880 **936 (ν_5)** **953 (ν_{17a})** 1006 **[1014] (ν_{18a})** 1036 1065 **[1088] (ν_e)** 1104 ($\nu_{16b} + \nu_{6b}$) **1114 (ν_{15})** **1170 (ν_{9a})** 1220 1264 1296 1345 **1393 (ν_{19b})** 1420 ($\nu_5 + \nu_{16b}$) **[1476] (ν_{19a})** 1634 1660 1717 1734 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1755 ($\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1766 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$) 1835 1887 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1952 2019 2060 2123 2185 2224 2557 2586 2643 2660 2678 2708 2761 2825 2868 2953 (0,5) ($\nu_{19b} + \nu_{8ab}$) 3025 3034 (1) ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) **3074 (2,5) ($\nu_{CH\ ar}$)** **3087 (2,5) ($\nu_{CH\ ar}$)** $\simeq$ 3150 3324.

R. [48, 107]. 299 (8 ; 0,73) 327 (5) **331 (12 ; 0,21) (ν_c)** 351 (3) **384 (0) (ν_{16a})** **480 (0)** 598 (0) **627 (8) (ν_{6b})** 744 (3) **747 (12 ; 0,06) (ν_d)** **811 (0,5) (ν_{10a})** 1069 (8 ; 0,10) ($\nu_c + \nu_d$) **1086 (8) ($\nu_{e'}$)** 1105 (12 ; 0,09) (2 $\nu_{d'}$) **1169 (5 ; 0,25)** 1223 (0,5) **1291 (3 ; 0,55) (ν_3)** 1379 (1 ; 0,54) **1574 (12 ; 0,67) (ν_{8ab})** 1632 (0,5 ; 0,72) ($\nu_e + \nu_{d'}$) **3072 (1 ; 0,39) ($\nu_{CH\ ar}$)**.

---

36. *p.chlorobromobenzène.* — I.R. 429 475 **[479] (ν_{16b})** 495 **[499] ($\nu_{d'}$)** 520 **686 (ν_4)** **731 (ν_d)** 739 748 764 **[814] (ν_{11})** **936 (ν_5)** **951 (ν_{17a})** 996 **[1011] (ν_{18a})** **1069 (ν_e)** **1090 ($\nu_{e'}$)** **1099 (ν_{15})** **1168 (ν_{9a})** 1219 1227 1261 **1292 (ν_3)** 1341 1366 **1393 (ν_{19b})** 1415 ($\nu_5 + \nu_{16b}$) 1468 **[1474] (ν_{19a})** **1588 (ν_{8a})** 1631 ($\nu_{11} + \nu_{10a}$) 1670 1713 1729 1752 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$) 1767 ($\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1803 1821 1835 1888 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1948 1978 1991 2014 2042 2051 2079 2122 2137 2183 2204 2242 2259 2276 2300 2328 2340 2358 2379 2393 2458 2477 2512 2538 2559 2578 2624 2640 2658 2732 2757 2821 2861 2939 (0,3) (2 ν_{19a}) 2954 (0,3) ($\nu_{19b} + \nu_{8b}$) 3016 (1) 3030 (1) ($\nu_{19a} + \nu_{8b}$) **3071 (2,5) ($\nu_{CH\ ar}$)** **3080 (2,5) ($\nu_{CH\ ar}$)** 3125.

R. [48, 107]. **261 (12 ; 0,25) (ν_c)** 284 (5 ; 0,82) 333 (2 ; 0,68) **396 (00) (ν_{16a})** **480 (00)** **624 (5 ; 0,83) (ν_{6b})** **698 (00 ; 0,85)** **730 (10 ; 0,09)** **820 (0 ; 0,54) (ν_{10a})** **1071 (8)** **1090 (12 ; 0,12)** **1171 (5 ; 0,33)** **1299 (0,5 ; 0,56)** 1375 (0 ; 0,45) 1557 (5) ($\nu_e + \nu_{d'}$) **1570 (5 ; 0,77) (ν_{8b})** **1588 (1)** **3066 (2) ($\nu_{CH\ ar}$)**.

---

37. *p.chloroiodobenzène.* — I.R. **[476] ($\nu_{d'}$)** **[478] (ν_{16b})** **684 (ν_4)** **722 (ν_d)** 748 **[810] (ν_{11})** **936 (ν_5)** **955 (ν_{17a})** 1000 **1006 (ν_{18a})** **1056 (ν_e)** 1067 1081 **1091 ($\nu_{e'}$)** **1103 (ν_{15})** 1163 **1173 (ν_{9a})** 1192 1198 1216 1257 1276 **1292 (ν_3)** 1326 1337 1382 **1387 (ν_{19b})** 1413 ($\nu_5 + \nu_{16b}$) 1467 **[1472] (ν_{19a})** **1572 (ν_{8a})** 1630 1707 1717 1748 ($\nu_5 + \nu_{11}$) 1771

1813 1858 1891 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1943 2009 2061 2108 2180 2189 2228 2258 2277 2295 2342 2384 2395 2435 2475 2528 2560 2574 2619 2645 2660 2760 2814 2856 2932 (0,3) 2942 (0,3) (2 ν_{19a}) 2962 (0,2) ($\nu_{19b} + \nu_{8a}$) 3020 (1) **3064 (2,7)** (**$\nu_{CH\ ar}$**) **3073 (2,5)** (**$\nu_{CH\ ar}$**) 3091 3130 (2 ν_{8b}).

R. [77]. 169 (3) **221 (10)** (**ν_c**) 274 (2) 324 (2) **623 (3)** (**ν_{6b}**) **720 (8)** **1052 (5)** **1086 (7)** **1172 (3)** **1287 (0)** 1370 (0,5) **1564 (5)** (**ν_{8b}**) **3052 (3)** (**$\nu_{CH\ ar}$**).

---

38. *p.chloroanisole.* — I.R. 484 [**508**] (**ν_{16b}**) [**627**] (**ν_{6b}**) [**638**] (**$\nu_{d'}$**) **698** (**ν_4**) [**799**] (**ν_d**) [**823**] (**ν_{11}**) **923** (**ν_5**) **945** (**ν_{17a}**) [**1008**] (**ν_{18a}**) [**1039**]* (**$r''_{(CH_3)}$**) 1072 [**1094**] (**ν_e**) **1102** (**ν_{15}**) 1114 1153 [**1168**] (**ν_{9a}**) [**1180**]* (**$r_{\perp(CH_3)}$**) [**1245**] (**$\nu_{e'}$**) [**1290**] (**ν_3** ; **ν_{O-CH_3}**) 1334 **1409** (**ν_{19b}**) 1431 (22) ($\nu_5 + \nu_{16b}$) [**1442**]* (**56**) (**$\delta_{s(CH_3)}$**) **1457*** (**41**) (**$\delta'_{s(CH_3)}$**) [**1463**]* (**115**) (**$\delta_{a(CH_3)}$**) [**1497**] (**867**) (**ν_{19a}**) 1524 [**1582**] (**63**) (**ν_{8b}**) [**1596**] (**60**) (**ν_{8a}**) 1624 1650 ($\nu_{11} + \nu_{10a}$) 1719 1745 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1772 ($\nu_{10a} + \nu_{17a}$; $\nu_{11} + \nu_{17a}$) 1798 1808 1845 1869 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1893 1931 1967 1980 2040 2069 2117 2130 2185 2217 2273 2288 2302 2335 2386 2421 2480 2532 2572 2616 2635 2656 2684 2704 2730 2781 **2833*** (**46**) (**$\nu_{s(CH_3)}$**) 2898* (25) ($\delta_{a(CH_3)} + \delta_{s(CH_3)}$) 2904* (39) ($\delta_{a(CH_3)} + \delta'_{s(CH_3)}$) 2938* (40) (2 $\delta'_{s(CH_3)}$) **2952*** (**41**) (**$\nu_{a(CH_3)}$**) **3002*** (**29**) (**$\nu'_{s(CH_3)}$**) **3047** (**7**) (**$\nu_{CH\ ar}$**) **3073** (**6**) (**$\nu_{CH\ ar}$** ; $\nu_{19a} + \nu_{8b}$) **3090** (**6**) (**$\nu_{CH\ ar}$** ; $\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3156 (2 ν_{8b}) 3173 ($\nu_{8a} + \nu_{8b}$) 3190 (2 ν_{8a}) 3323 3417 3462.

R. [48, 107]. 143 (4) 212 (3) 309 (5 ; 0,31) 335 (5 ; 0,70) **366 (6 ; 0,30)** (**ν_c**) **418 (0)** (**ν_{16a}**) **498 (1 ; 0,68)** **625 (6 ; 0,51)** **636 (6)** **698 (4 ; 0,53)** **797 (12 ; 0,07)** **829 (1 ; 0,27)** (**ν_{10a}**) **1006 (3 ; 0,24)** **1034*** (**1 ; 0,26**) **1091 (9 ; 0,09)** **1100 (0,5)** **1168 (4 ; 0,18)** **1181*** (**4**) **1244 (4 ; 0,14)** **1292 (3 ; 0,19)** **1404 (0,5)** **1440*** (**3**) **1458*** (**3 ; 0,66**) **1492 (1 ; 0,49)** **1580 (5)** **1594 (3 ; 0,62)** **2836*** (**5 ; 0,25**) 2937* (2 ; 0,36) **2948*** (**0,5 ; 0,36**) **3010*** (**1 ; 0,63**) **3064 (7)** (**$\nu_{CH\ ar}$**) **3075 (7 ; 0,38)** (**$\nu_{CH\ ar}$**).

---

39. *p.chlorobenzoate de méthyle.* — I.R. **479** (**ν_{16b}**) [**526**] (**$\nu_{d'}$**) **628** (**ν_{6b}**) 673 [**684**] (**ν_4**) 693 **726** (**ν_d**) [**760**]* (**δ_{O-C-O}**) [**827**] (**ν_{11}**) [850] 911 **957** (**ν_{17a}**) **969*** (**$\nu_{s(C-O-C)}$**) 1009 [**1016**] (**ν_{18a}**) 1048 [**1092**] (**ν_e**) [**1102**] (**ν_{15}**) [**1112**]* (**$\nu_{a(C\ O-C)}$**) 1133 **1171** (**ν_{9a}**) **1191*** (**r_{CH_3}**) 1234 1243 (2 ν_{6b}) [**1274**] (**$\nu_{e'}$**) 1282 **1297** (**ν_3**) 1310 1354 1363 [**1402**] (**ν_{19b}**) [**1437**]* (**163**) (**$\delta_{s(CH_3)}$**) **1456*** (**32**) (**$\delta_{a(CH_3)}$**) [**1489**] (**ν_{19a}**) **1573** (**ν_{8b}**) [**1598**] (**ν_{8a}**) 1640 ($\nu_{11} + \nu_{10a}$) [**1729**]* (**700**) (**$\nu_{C=O}$**) 1176 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$; $\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1798 1818 1924 1939 2015 2082 2102 2156 2388 2476 2561 2593 2775 2843* (13) (2 $\delta_{s(CH_3)}$) 2875* ($\delta_{a(CH_3)} + \delta_{s(CH_3)}$) 2901* (8) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) **2950*** (**44**) (**$\nu_{s(CH_3)}$**) **2995*** (**20**) (**$\nu_{a(CH_3)}$**) **3023*** (**16**) (**$\nu'_{s(CH_3)}$**) **3063** (**6**) (**$\nu_{CH\ ar}$** ; $\nu_{19a} + \nu_{8b}$) **3073** (**6**) (**$\nu_{CH\ ar}$** ; $\nu_{19a} + \nu_{8a}$) $\simeq$ 3100 3142 (2 ν_{8b}) 3162 ($\nu_{8a} + \nu_{8b}$) 3190 (2 ν_{8a}) 3272 3305 3326 3363 3441* (2 $\nu_{C=O}$).

R. [66]. 494 (0) **626 (0,5)** **716 (0)** **827 (2)** (**ν_{10a}**) **1092 (4)** **1108*** (**0**) **1169 (0,5)** **1274 (3)** **1591 (5)** **1714*** (**4**) 2846* (0) 2884* (0) **2951*** (**1**) **3074 (3)** (**$\nu_{CH\ ar}$**).

40. *p.chloroacétophénone.* — I.R. 442 **465** (ν_{16b}) [524] ($\nu_{d'}$) [586]* ($\gamma_{C=O}$) **621** (ν_{6b}) **683** (ν_4) 713 [762] (ν_d) [820] (ν_{11}) [834] (ν_{10a}) [956]* ($r''_{(CH_3)}$) **967** (ν_{17a}) [1014] (ν_{18a}) 1045 **1072*** ($r_{\perp(CH_3)}$) [1094] (ν_e) **1102** (ν_{15}) 1117 **1173** (ν_{9a}) 1223 1237 (2 ν_{6b}) [1256] ($\nu_{e'}$) 1282 **1300** (ν_3) [1358]* (130) ($\delta_{s(CH_3)}$) [1397] (85) (ν_{19b}) **1430*** (41) ($\delta_{a(CH_3)}$) 1467 [1487] (ν_{19a}) [1569] (ν_{8b}) [1588] (ν_{8a}) 1634 1651 ($\nu_{11} + \nu_{10a}$) [1691]* (560) ($\nu_{C=O}$) 1761 1798 ($\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1830 1853 1880 1890 1915 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1938 1959 1977 2012 2025 2107 2210 2277 2427 2513 2565 2639 2654 2691* (2 $\delta_{s(CH_3)}$) 2743 2762 2775* ($\delta_{a(CH_3)} + \delta_{s(CH_3)}$) 2845* (2) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) **2920*** (3) ($\nu_{s(CH_3)}$) **2963*** (6) ($\nu_{a(CH_3)}$) **3005*** (10) ($\nu'_{s(CH_3)}$) **3040** (4,5) ($\nu_{CH\ ar}$) **3060** (6,5) ($\nu_{CH\ ar}$) 3070 (6) ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) **3083** (5,5) ($\nu_{CH\ ar}$) 3134 (2 ν_{8b}) 3176 (2 ν_{8a}) 3260 3280 3364* (2 $\nu_{C=O}$).

R. [65]. **258** (4) (ν_c) 308 (3) **397** (00) (ν_{16a}) 446 (00) **523** (1) **580*** (1) **628** (5) 665 (1) **764** (8) **956*** (5) **1071*** (8) **1093** (5) **1176** (4) **1261** (7) **1400** (1) **1422*** (0) **1486** (1) **1589** (10) **1684*** ± **12,5** (10) **2924*** (3) **3072** (6) ($\nu_{CH\ ar}$).

---

41. *p.chlorobenzonitrile.* — I.R. 436 **476** (ν_{16b}) [541]* (δ_{CN}) [590] ($\nu_{d'}$) 608 **653** (ν_{6b}) **674** (ν_4) 706 [780] (ν_d) 811 **828** (ν_{11}) 874 **947** (ν_5) **962** (ν_{17a}) 1010 **1017** (ν_{18a}) 1064 1079 [1092] (ν_e) **1111** (ν_{15}) 1130 **1172** (ν_{9a}) **1195** ($\nu_{e'}$) 1225 1254 1276 **1299** (ν_3) 1364 1400 **1404** (ν_{19b}) [1485] (ν_{19a}) [1494] **1576** (ν_{8b}) [1596] (ν_{8a}) 1655 ($\nu_{11} + \nu_{10a}$) 1683 ($\nu_{d'} + \nu_e$) 1741 1756 1779 1786 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$) 1874 1910 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1967 2035 2181 [2233]* (ν_{CN}) 2275 2287 2314 2393 2424 2475 2500 2533 2556 2579 2614 2663 2780 2821 2956 2977 ($\nu_{19b} + \nu_{8b}$) 3009 (1) 3042 (2) **3072** (4) ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19a} + \nu_{8a}$) **3092** (5) ($\nu_{CH\ ar}$) 3124 (2) 3159 (1) ($\nu_{8a} + \nu_{8b}$) 3188 (1) (2 ν_{8a}) 3323 3414 3430.

R. [77]. 146 (3) 236 (1) 302 (1) **349** (2) (ν_c) 433 (0,5) **538*** (2) **640** (3) **776** (4) **1086** (6) **1171** (5) **1192** (5) **1301** (0) 1359 (0) **1598** (7) **2231*** (7) **3075** (0) ($\nu_{CH\ ar}$).

---

42. *p.chloroaniline.* — I.R. 456 [498] (ν_{16b}) [642] ($\nu_{d'}$) **694** (ν_4) 711 [816] (ν_{11}) **923** (ν_5) **944** (ν_{17a}) **1007** (ν_{18a}) 1018 **1060*** (r_{NH_2}) 1071 [1094] (ν_e) **1120** (ν_{15}) **1170** (ν_{9a}) [1276] ($\nu_{e'}$) **1315** (ν_3) 1335 **1426** (ν_{19b}) 1489 [1496] (ν_{19a}) **1601** (ν_{8a}) [1621]* ($\delta_{s(NH_2)}$) 1684 1737 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1745 1863 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1909 1931 2018 2086 2178 2297 2403 2433 2450 2553 2597 2666 2744 2803 2858 2892 2956 (2,5) 2998 (9) **3034** (21) ($\nu_{CH\ ar}$) **3057** ($\nu_{CH\ ar}$) **3086** (6) ($\nu_{CH\ ar}$) 3098 (5) ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3162 (2) 3210* (5) (2 $\delta_{s(NH_2)}$) [3400]* ($\nu_{s(NH_2)}$) [3484]* ($\nu_{a(NH_2)}$).

R. [107]. 145 (2) 268 (00) 318 (1) **379** (3) (ν_c) **407** (0,5 ; 0,98) (ν_{16a}) **637** (2 ; 0,55) (ν_{6b}) **828** (6, double ; 0,10) (ν_d ; ν_{10a}) 889 (00) **939** (00) **1002** (1 ; 0,24) **1090** (8 ; 0,11) **1171** (2 ; 0,37) **1279** (4 ; 0,23) 1382 (00) **1596** (00 ; 0,96) (ν_{8b}) **1602** (5 ; 0,58) **1621*** (2) **3059** (2 ; 0,54) ($\nu_{CH\ ar}$).

---

43. *p.chlorophénol.* — I.R. **422** (ν_{16a}) [502] (ν_{16b}) **629** (ν_{6b}) [641] ($\nu_{d'}$) 669 **696** (ν_4) 724 752 801 [824] (ν_{11}) **926** (ν_5) **945** (ν_{17a}) **1010** (ν_{18a}) 1023 1071 [1095] (ν_e) **1109** (ν_{15}) 1130 **1165** (ν_{9a}) [1172]* ($\delta_{OH\ libre}$) **1205*** ($\delta_{OH\ ass}$) 1244 (2 ν_{6b}) [1259] ($\nu_{e'}$) 1284

1302 (ν_3) 1319* ($\delta_{OH\ libre}$) 1340* ($\delta_{OH\ ass}$) 1373 **1426 (ν_{19b})** 1434 1478 **[1494] (ν_{19a})** 1522 **1592 (ν_{8b}) 1610 (ν_{8a})** 1650 ($\nu_{11} + \nu_{10a}$) 1744 ($\nu_e + \nu_{d'}$; $\nu_{11} + \nu_5$) 1809 1847 1867 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1891 1938 1983 1996 2072 2174 2259 2303 2323 2430 2511 2588 $\simeq$ 2659 2763 2866 2911 (1,5) 2980 (1) (2 ν_{19a}) 3008 (4,5) ($\nu_{19b} + \nu_{8b}$) **3034 (11) ($\nu_{CH\ ar}$;** $\nu_{19b} + \nu_{8a}$) **3064 (4,5) ($\nu_{CH\ ar}$)** 3093 (3) 3103 (3) ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3188 (2 ν_{8b}) **3469* ($\nu_{OH\ ass}$) [3604]* ($\nu_{OH\ libre}$).**

R.[48]. 331 (6) **382 (7) (ν_c) 501 (1) 634 (6) 697 (1) 818 (8) (ν_d) 836 (4) (ν_{10a}) 928 (00) 1008 (1) 1091 (8) 1166 (3) 1255 (3)** 1284 (0,5) **1492 (2) 1588 (5) 1604 (3) 3060 (5) ($\nu_{CH\ ar}$) 3069 (7) ($\nu_{CH\ ar}$).**

---

44. *Chlorure de p.chlorobenzoyle.* — I.R. **457* ($\gamma_{C=O}$) 471 (ν_{16b})** [**563**] ($\nu_{d'}$) **631 (ν_{6b})** [642] **695 (ν_4)** [**722**] (ν_d) 725 813 825 [**837**] (ν_{11}) 860 [**876**]* (ν_{CCl}) **940 (ν_5) 965 (ν_{17a}) 1016 (ν_{18a})** 1037 1070 [**1091**] (ν_e) **1107 (ν_{15})** 1124 [**1170**] (ν_{9a}) [**1200**] ($\nu_{e'}$) 1226 1280 (20) 1292 (9) **1305 (5) (ν_3)** 1361 (9) 1375 [**1401**] **(115) (ν_{19b})** 1423 (7) 1440 (6) [**1486**] **(62) (ν_{19a})** [1571] (57) [**1580**] **(78) (ν_{8b})** [**1590**] **(188) (ν_{8a})** 1654 ($\nu_{d'} + \nu_e$) 1664 [1740]* (170) (2 ν_{CCl}) [**1780**]* **(370) ($\nu_{C=O}$)** 1898 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1913 1924 1937 1973 2032 2041 2077 2148 2183 2370 2404 2471 2508 2575 2592 2668 2690 2764 2779 2864 2912 2947 (1,5) 2973 (2) (2 ν_{19a}) $\simeq$ 3014 3039 (2) **3076 (4) ($\nu_{CH\ ar}$;** $\nu_{19a} + \nu_{8a}$) **3096 (3,5) ($\nu_{CH\ ar}$)** 3138 (2) 3175 (1) (2 ν_{8a}).

R. [78]. 153 (8) **258 (7) (ν_c)** 314 (3) **402 (6) (ν_{16a}) 459* (6) 560 (7) 625 (6) 717 (8) 881* (0) 1020 (1) 1090 (10) 1170 (9) 1201 (9) 1295 (0,5) 1398 (1) 1586 (12)** 1732* $\pm$ 8 (9) **1772* $\pm$ 8 (9) 3078 (2) ($\nu_{CH\ ar}$).**

---

45. *p.chlorobenzènethiol.* — I.R. **689 (ν_4) 744 (ν_d)** [**809**] (ν_{11}) **917* (δ_{SH}) 935 (ν_5) 953 (ν_{17a})** 1007 **1015 (ν_{18a})** 1069 [**1097**] (ν_e) [**1105**] (ν_{15}) **1176 (ν_{9a})** 1221 1265 **1302 (ν_3)** 1346 **1394 (ν_{19b})** 1417 ($\nu_{16b} + \nu_5$) 1454 [**1478**] (ν_{19a}) 1630 ($\nu_{11} + \nu_{10a}$) 1719 1739 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1769 ($\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1841 1853 1886 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1950 1970 2020 2058 2116 2162 2191 2220 2266 2285 2307 2393 2405 2571 ($\nu_e + \nu_{19a}$) **2591* (ν_{SH})** 2654 2670 2770 2819 2866 2894 2980 3021 (3) 3052 (3) ($\nu_{19a} + \nu_{8ab}$) **3078 (5) ($\nu_{CH\ ar}$)** 3144 (2 ν_{8ab}) 3490* ($\nu_{SH} + \delta_{SH}$).

R. [106]. 171 (1) 221 (2 ; *dp*) 293 (14 ; *dp*) **329 (25 ; p) (ν_c)** 342 (8 ; *dp*) **541 (4 ; p) ($\nu_{d'}$) 629 (11 ; dp) (ν_{6b}) 745 (32 ; p) 817 (2 ; dp) (ν_{10a}) 919* (10 ; p) 1011 (3 ; p)** 1067 (25 ; *p*) 1080 (*dp*) **1102 (85 ; p) ($\nu_{e'}$) 1178 (17 ; p) 1298 (4 ; dp) 1383 (2 ; dp) 1476 (4 ; dp) 1573 (100 ; dp) (ν_{8ab})** 1610 (6 ; *dp*) 1639 (5 ; *dp*) **2569* (55 ; p) 3060 (70 ; p) ($\nu_{CH\ ar}$) 3080 ($\nu_{CH\ ar}$)** 3124 (6) 3141 (6).

---

46. *p.chlorophénylacétonitrile.* — I.R. 471 [**480**] (ν_{16b}) **531* (δ_{CN}) 632 (ν_{6b} ; $\nu_{d'}$)** 666 [**797**] (ν_d) 811 **830 (ν_{11})** 914 **948 (ν_{17a}) 1017 (ν_{18a})** 1073 [**1094**] (ν_e) **1112 (ν_{15}) 1180 (ν_{9a})** 1185 **1227 ($\nu_{e'}$)** 1243 1260 (2 ν_{6b}) **1292 (5) (ν_3)** 1315 (3) 1327 (2) 1356 (3) [1410]

(51) ($\nu_5 + \nu_{16b}$) **[1418] (65)** (ν_{19b}) **[1494] (208)** (ν_{19a}) 1739 1760 1780 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$; $\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1870 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1904 2200 **[2254]*** (ν_{CN}) ≃ 2500 2560 2585 2669 2785 (1) **2816* (1,5)** ($\nu_{s(CH_2)}$) ≃ 2889 **2913* (3,5)** ($\nu_{a(CH_2)}$) 2945 (2) 2979 (2) 2990 (2) (2 ν_{19a}) **3033 (7)** ($\nu_{CH\ ar}$) **3046** ($\nu_{CH\ ar}$) **3068 (3)** ($\nu_{CH\ ar}$) **3089 (3)** ($\nu_{CH\ ar}$) 3105 (2,5) ≃ 3183 (1,5) 3194 (1,5).

---

47. *p.dibromobenzène.* — I.R. **430** ($\nu_{d'}$) **[474]** (ν_{16b}) **625** (ν_{6b}) 711 743 797 **[807]** (ν_{11}) 815 **937** (ν_5) **952** (ν_{17a}) 994 **[999]** (ν_{18a}) 1049 **[1068]** (ν_e) 1080 **1102** (ν_{15}) 1138 1159 **1170** (ν_{9a}) 1216 1257 1276 **1289** (ν_3) 1313 1339 1371 **1385** (ν_{19b}) 1410 ($\nu_5 + \nu_{16b}$) **[1469]** (ν_{19a}) 1500 ($\nu_{d'} + \nu_e$) 1628 1708 1727 1747 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$) 1768 1777 1815 1887 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1944 1975 2043 2071 2092 2134 2178 2200 2242 2257 2277 2295 2331 2358 2391 2449 2531 2555 2572 2635 2668 2700 2727 2755 2792 2817 2856 2925 (0,5) 2944 (0,5) ($\nu_{19b} + \nu_{8ab}$) 2972 (0,5) 3010 (0,8) 3022 (0,8) ($\nu_{19a} + \nu_{8ab}$) **3068 (2,2)** ($\nu_{CH\ ar}$) **3078 (2,2)** ($\nu_{CH\ ar}$) 3089 (2,2) 3132 3310.

R. [48, 79]. 165 (3) **215 (10)** (ν_c) 272 (4) 310 (1) 491 (00) **624 (4) 709 (10)** (ν_d) **809 (00)** (ν_{10a}) **1066 (12)** ($\nu_{e'}$) **1172 (5) 1290 (0,5)** 1368 (1) **1565 (4)** (ν_{8ab}) 1600 (0) **3063 (4)** ($\nu_{CH\ ar}$).

---

48. *p.bromoiodobenzène.* — I.R. **698** (ν_4 ; ν_d) 727 **[805]** (ν_{11}) **937** (ν_5) **960** (ν_{17a}) 994 **[1000]** (ν_{18a}) 1034 **1052** (ν_e) 1062 **[1070]** ($\nu_{e'}$) **1100** (ν_{15}) 1158 **1175** (ν_{9a}) 1214 1253 **1291** (ν_3) 1313 1338 **[1380]** (ν_{19b}) 1406 ($\nu_5 + \nu_{16b}$) [1452] ($\nu_e + \nu_{d'}$) **[1471]** (ν_{19a}) 1492 1521 1624 1714 1724 1741 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1771 1803 1888 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1938 2053 2104 2124 2153 2171 2250 2283 2394 2523 2557 2626 2655 2716 2761 2807 2849 2871 2889 2933 (0,7) (2 ν_{19a} ; $\nu_{19b} + \nu_{8ab}$) 2973 (0,9) 3000 (1) 3018 (0,9) ($\nu_{19a} + \nu_{8ab}$) **3069 (2,3)** ($\nu_{CH\ ar}$) **3089** ($\nu_{CH\ ar}$) 3120 (1) (2 ν_{8ab}) 3298 3328.

R. [79]. **182 (6)** (ν_c) 255 (2) 291 (0) **616 (1)** (ν_{6b}) **691 (4) 1045 (4) 1059 (2) 1170 (2)** 1350 (1) **1555 (3)** (ν_{8ab}).

---

49. *p.bromofluorobenzène.* — I.R. **418** (ν_{16a}) 474 **[498]** (ν_{16b}) 545 580 **[597]** ($\nu_{d'}$) **627** (ν_{6b}) 653 **689** (ν_1) 738 751 **813** (ν_d) **[822]** (ν_{11}) 911 **930** (ν_5) **947** (ν_{17a}) 970 996 1011 **1016** (ν_{18a}) 1050 **1066** (ν_e) 1087 **1103** (ν_{15}) **1154** (ν_{9a}) 1177 1191 1206 1217 **[1231]** ($\nu_{e'}$) 1261 1276 **1289** (ν_3) 1303 1320 1358 **1403** (ν_{19b}) 1427 ($\nu_5 + \nu_{16b}$) **[1487]** (ν_{19a}) 1505 1515 **1587** (ν_{8b}) **1596** (ν_{8a}) 1631 1654 ($\nu_{d'} + \nu_e$) 1715 1751 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1828 1886 1946 1970 2017 2079 2138 2169 2187 2200 2215 2286 2305 2397 2418 2452 2497 2520 2552 2638 2650 2671 2715 2740 2769 2814 2859 (2) 2880 (0,7) 2895 (0,3) 2962 (0,5) (2 ν_{19a}) 3040 (2) **3072 (4)** ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19a} + \nu_{8b}$) **3097 (3)** ($\nu_{CH\ ar}$) 3178 (2 ν_{8b}) 3187 ($\nu_{8a} + \nu_{8b}$; 2 ν_{8a}) 3260.

R. [79]. 172 (2) 222 (4) **290 (10)** (ν_c) 322 (7) **408 (1) 490 (1) 594 (1) 627 (4) 809 (10) 830 (2)** (ν_{10a}) **1064 (6) 1154 (4) 1226 (4) 1275 (2) 1397 (1) 1590 (4) 3072 (8)** ($\nu_{CH\ ar}$).

50. *p.bromoanisole.* — I.R. **695 (ν_4)** 746 **791 (ν_d)** 799 **[821] (ν_{11})** **923 (ν_5)** **946 (ν_{17a})** 994 **[1003] (ν_{18a})** **[1036]* ($r''_{(CH_3)}$)** 1055 **[1072] (ν_e)** **1098 (ν_{15})** 1111 1133 1151 **[1169] (ν_{9a})** **[1179]* ($r_{\perp(CH_3)}$)** 1199 1230 **[1245] ($\nu_{e'}$)** **[1288]* (ν_{O-CH_3})** **1295 (ν_3)** 1327 1356 1394 **1403 (10) (ν_{19b})** 1427 (19) ($\nu_5 + \nu_{16b}$) **[1442]* (72) ($\delta_{s(CH_3)}$)** **[1455]* (53) ($\delta'_{s(CH_3)}$)** **[1462]* (117) ($\delta_{a(CH_3)}$)** **[1489] (556) (ν_{19a})** 1521 **[1579] (67) (ν_{8b})** **1592 (45) (ν_{8a})** 1644 ($\nu_{11} + \nu_{10a}$) 1715 1729 1744 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$) 1770 ($\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1792 1846 1868 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1893 1923 1961 2035 2064 2147 2181 2209 2283 2361 2416 2488 2536 2574 2632 2657 2731 2778 **2837* (44) ($\nu_{s(CH_3)}$)** 2898* (26) ($\delta_{a(CH_3)} + \delta_{s(CH_3)}$) 2903* (37) ($\delta_{a(CH_3)} + \delta'_{s(CH_3)}$) 2936* (41) ($2\,\delta'_{s(CH_3)}$) **2951* (41) ($\nu_{a(CH_3)}$)** **3000* (29) ($\nu'_{s(CH_3)}$)** 3044 **3073 (7) ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19a} + \nu_{8a}$)** **3089 (5) ($\nu_{CH\ ar}$)** 3151 ($2\,\nu_{8b}$) 3180 ($2\,\nu_{8a}$) 3320.

R. [48, 107]. 144 (5) 187 (3) **263 (10 ; 0,24) (ν_c)** 323 (4 ; 0,63) **413 (0) (ν_{16a})** 475 (1) **506 (1) (ν_{16b})** **598 (4) ($\nu_{d'}$)** **628 (7) (ν_{6b})** **695 (1)** **789 (10 ; 0,10)** **825 (0,5) (ν_{10a})** **1004 (4)** **1030* (4)** **1071 (8 ; 0,14)** **1100 (0,5)** **1168 (6)** **1179* (2)** **1244 (5)** **1287* (3)** **1294 (3)** 1385 (1) **1402 (0,5)** **1438* (3)** **1452* (3)** **1488 (2)** **1575 (6)** **1589 (6)** **2837* (1)** 2935* (2) **3054 (4) ($\nu_{CH\ ar}$)** **3069 (7) ($\nu_{CH\ ar}$)**.

---

51. *p.bromobenzoate de méthyle.* — I.R. 443 **469 (ν_{16b})** **496 ($\nu_{d'}$)** **628 (ν_{6b})** **[682] (ν_4)** **708 (ν_d)** 745 **[756]* (δ_{OCO})** 811 **[824] (ν_{11})** [847] **939 (ν_5)** **957 (ν_{17a})** **968* ($\nu_{s(COC)}$)** 1003 **[1013] (ν_{18a})** **[1068] (ν_e)** 1087 **[1101] (ν_{15})** **1111* ($\nu_{a(COC)}$)** **1171 (ν_{9a})** **1190* (r_{CH_3})** 1231 **[1273] ($\nu_{e'}$)** 1277 **1308 (ν_3)** 1320 1361 **[1398] (ν_{19b})** **[1436]* (200) ($\delta_{s(CH_3)}$)** **1459* (33) ($\delta_{a(CH_3)}$)** **[1485] (ν_{19a})** **1573 (ν_{8b})** **[1591] (ν_{8a})** 1677 **[1731]* (760) (ν_{C-O})** 1793 1819 1924 1960 1998 2017 2027 2073 2090 2138 2278 2370 2464 2549 2565 2594 2645 2703 2763 2777 2843* (14) ($2\,\delta_{s(CH_3)}$) 2875* ($\delta_{a(CH_3)} + \delta_{s(CH_3)}$) 2903* (8) ($2\,\delta_{a(CH_3)}$) **[2950]* (55) ($\nu_{s(CH_3)}$)** **2995* (21) ($\nu_{a(CH_3)}$)** **3022* (13) ($\nu'_{s(CH_3)}$)** 3067 ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) **3075 (5) ($\nu_{CH\ ar}$)** 3140 ($2\,\nu_{8b}$) 3162 ($\nu_{8a} + \nu_{8b}$) 3179 ($2\,\nu_{8a}$) 3308 3323.

R. [66]. **625 (0,5)** **710 (3)** **830 (6) (ν_{10a})** **961* (1)** **1074 (8)** **1110* (4,5)** 1148 (0) **1176 (4,5)** 1202 (0) **1278 (7)** **1395 (0,5)** **1452* (1)** **1588 (12)** **1717* (10)** **2950* (0,5)** **3073 (0,5) ($\nu_{CH\ ar}$)**.

---

52. *p.bromoacétophénone.* — I.R. **420 (ν_{16a})** **454 (ν_{16b})** 459 **497 ($\nu_{d'}$)** **[585]* ($\gamma_{C=O}$)** [608] **627 (ν_{6b})** 651 710 **[748] (ν_d)** **[817] (ν_{11})** **[832] (ν_{10a})** 914 **[954]* ($r''_{(CH_3)}$)** **968 (ν_{17a})** 1002 **[1011] (ν_{18a})** **1066* ($r_{\perp(CH_3)}$)** **1077 (ν_e)** **1101 (ν_{15})** 1113 **1174 (ν_{9a})** 1234 1243 ($2\,\nu_{6b}$) **[1262] ($\nu_{e'}$)** **1301 (ν_3)** 1314 1354 **[1360]* (130) ($\delta_{s(CH_3)}$)** **[1395] (184) (ν_{19b})** $\simeq$ 1421 **[1427]* (55) ($\delta_{a(CH_3)}$)** $\simeq$ 1443 **[1480] (ν_{19a})** **1576 (ν_{8b})** **[1587] (ν_{8a})** 1653 **[1692]* (600) ($\nu_{C=O}$)** 1760 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1799 1813 1865 1893 1915 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1938 1956 2022 2095 2142 2215 2292 2308 2361 2418 2500 2566 2591 2638 2690* ($2\,\delta_{s(CH_3)}$) 2767* ($\delta_{a(CH_3)} + \delta_{s(CH_3)}$) 2842* (1) ($2\,\delta_{a(CH_3)}$) **2918* (4) ($\nu_{s(CH_3)}$)** **2961* (7) ($\nu_{a(CH_3)}$)** **3004* (12) ($\nu'_{s(CH_3)}$)** 3035 (4,5) **3059 (7) ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19a} + \nu_{8a}$)** **3083 (6) ($\nu_{CH\ ar}$)** 3130 3171 ($2\,\nu_{8a}$) 3257 3285 3367* ($2\,\nu_{C=O}$).

R. [65]. 148 (0,5) 158 (0,5) **345 (6)** (ν_c) 434 (00) **497 (0)** **579* (0,5)** **629 (8)** 708 (0,5) **748 (5)** **815 (00)** **958* (2)** **1068* (8)** **1105 (0,5)** **1176 (4)** **1262 (4)** **1352* (0)** **1397 (0,5)** **1484 (0,5)** **1584 (7)** **1685* (7)** **2920* (1)**.

---

53. *p. bromobenzonitrile.* — I.R. *solution.* **697** (ν_4) 752 **763** (ν_d) [**824**] (ν_{11}) **947** (ν_5) **962** (ν_{17a}) 1006 [**1014**] (ν_{18a}) [**1070**] (ν_e) 1094 **1110** (ν_{15}) 1126 **1172** (ν_{9a}) **1180** ($\nu_{e'}$) 1243 1272 (2 ν_{6b}) 1276 1287 **1300** (ν_3) 1329 1366 1385 [**1400**] (ν_{19b}) 1419 [**1481**] (ν_{19a}) 1648 1695 1744 1775 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1788 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$) 1908 2134 2181 2208 [**2235**]* (ν_{CN}) 2491 2545 2594 2648 2777 2957 (2 ν_{19a}) 2977 ($\nu_{19b} + \nu_{8a}$) 3001.

Disque KBr. 433 541 [**543**]* (δ_{CN}) **703** **771** 795 [**826**] 864 **963** **1013** **1069** **1113** **1174** 1256 1279 **1302** 1353 1384 **1396** [**1479**] 1496 [**1584**] (ν_{8a}) 1607 1654 1779 1915 **2223*** **3086** ($\nu_{CH\ ar}$).

R. [79]. **262 (1)** (ν_c) 421 (0) **533* (0)** **636 (0)** (ν_{6b}) **765 (2)** **1064 (0)** **1179 (3)** **1582 (5)** **2229* (5)** **3075 (0)** ($\nu_{CH\ ar}$).

---

54. *p.bromoaniline.* — I.R. **689** (ν_4) [**814**] (ν_{11}) **922** (ν_5) **941** (ν_{17a}) **1007** (ν_{18a}) **1058*** (r_{NH_2}) [**1071**] (ν_e) **1120** (ν_{15}) **1173** (ν_{9a}) 1241 (2 ν_{6b}) [**1278**] ($\nu_{e'}$) **1300** (ν_3) 1315 1336 1365 1380 **1425** (ν_{19b}) [**1490**] (ν_{19a}) 1512 [**1594**] (ν_{8ab}) [**1618**]* ($\delta_{s(NH_2)}$) 1744 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$) 1818 1865 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1931 2014 2082 2103 2143 2184 2226 2297 2337 2383 2404 2431 2489 2562 2595 2666 2684 2748 2796 2856 2870 2891 2923 (4,5) 2953 (4,5) 2992 (6,5) **3031 (19)** ($\nu_{CH\ ar}$) **3059 (6,5)** ($\nu_{CH\ ar}$) 3084 (6) ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3159 3205* (2 $\delta_{s(NH_2)}$) 3223 [**3400**]* ($\nu_{s(NH_2)}$) [**3487**]* ($\nu_{a(NH_2)}$).

R. [79]. 135 (3) **289 (6)** (ν_c) **398 (1)** (ν_{16a}) **595 (2)** ($\nu_{d'}$) **629 (2)** (ν_{6b}) **813 (5)** (ν_d) **827 (5)** (ν_{10a}) **1004 (1)** **1068 (6)** **1172 (3)** **1273 (2)** **1488 (0,5)** **1587 (6)** **1614* (1)** **3049 (3)** ($\nu_{CH\ ar}$) **3389* (0)** ($\nu_{NH_2\ ass}$).

---

55. *p.bromophénol.* — I.R. **694** (ν_4) 801 [**821**] (ν_{11}) **927** (ν_5) **945** (ν_{17a}) **1011** (ν_{18a}) **1069** (ν_e) **1092** (ν_{15}) 1108 **1166** (ν_{9a}) [**1173**]* ($\delta_{OH\ libre}$) $\simeq$ **1206*** ($\delta_{OH\ ass}$) 1236 [**1259**] ($\nu_{e'}$) 1281 **1302** (ν_3) **1321*** ($\delta_{OH\ libre}$) **1338*** ($\delta_{OH\ ass}$) 1373 [**1424**] (ν_{19b}) [**1489**] (ν_{19a}) [**1589**] (ν_{8b}) **1601** (ν_{8a}) 1624 1725 1746 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1771 ($\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1868 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1890 1991 2070 2137 2176 2261 2318 2328 2432 2510 2589 2656 2760 2796 2873 2912 (1,8) 2969 (1) (2 ν_{19a}) 2997 3009 (3,2) ($\nu_{19b} + \nu_{8b}$) **3031 (10)** ($\nu_{CH\ ar}$) **3063 (5,5)** ($\nu_{CH\ ar}$) 3088 (3) ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3188 ($\nu_{8a} + \nu_{8b}$) **3371*** ($\nu_{OH\ ass}$) [**3604**]* ($\nu_{OH\ libre}$).

R. [48, 79]. 290 (9) **319 (5)** (ν_c) **497 (1)** (ν_{16b}) **602 (0,5)** ($\nu_{d'}$) **632 (3)** (ν_{6b}) **687 (0)** **810 (10)** (ν_d) **825 (5)** (ν_{10a}) **1007 (2)** **1064 (8)** **1163 (3)** **1252 (3)** **1324* (00)** 1390 (00) **1488 (00)** **1586 (5)** **3055 (3)** ($\nu_{CH\ ar}$).

---

56. *Chlorure de p.bromobenzoyle.* — I.R. **706** (ν_d) 718 758 **833** (ν_{11}) [**870**]* (ν_{C-Cl}) **1013** (ν_{18a}) **1067** (ν_e) 1083 **1127** (ν_{15}) **1172** (ν_{9a}) **1198** ($\nu_{e'}$) 1276 1286 **1308** (ν_3) 1359 1383 [**1398**] (ν_{19b}) 1418 **1483** (ν_{19a}) **1570** (ν_{8b}) [**1588**] (ν_{8a}) 1662 1698 [1736]* (2 ν_{C-Cl})

[1780]* ($\nu_{C=O}$) 1926 1939 2049 2072 2162 2372 2403 2465 2508 2553 2585 2686 2756 2779 2974 ($\nu_{19b} + \nu_{8a}$) 3034 **3077** ($\nu_{CH\ ar}$) 3101 3140 (2 ν_{8b}) 3369 3511 3548* (2 $\nu_{C=O}$).

R. [78]. 145 (4) 223 (4) **243 (7)** (ν_c) 273 (2) 379 (7) **439* (6)** ($\gamma_{C=O}$) **537 (8)** ($\nu_{d'}$) **624 (7)** (ν_{6b}) **702 (10)** **881* (0)** **1012 (2)** **1064 (12)** **1170 (12)** **1201 (10)** **1302 (1)** **1395 (2)** **1482 (2)** 1526 (8) **1582 (15)** 1727* ± 7 (8) **1771* ± 12 (10)** **3074 (3)** ($\nu_{CH\ ar}$).

---

57. *p.bromobenzènethiol.* — I.R. **689** (ν_4) **727** (ν_d) 755 **[805]** (ν_{11}) **917*** (δ_{SH}) **935** (ν_5) **952** (ν_{17a}) 988 **[1008]** (ν_{18a}) **[1068]** (ν_e) **[1098]** ($\nu_{e'}$) 1168 **1176** (ν_{9a}) 1216 1257 **1292** (ν_3) 1338 **1394** (ν_{19b}) 1412 ($\nu_5 + \nu_{16b}$) **[1475]** (ν_{19a}) 1625 ($\nu_{11} + \nu_{10a}$) 1671 1735 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1770 1827 1886 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1946 1970 2017 2079 2138 2169 2187 2200 2215 2286 2305 2318 2397 2544 2574 ($\nu_{19a} + \nu_{e'}$) **[2590]*** (ν_{SH}) 2651 2768 2815 2853 2893 2939 (0,5) 2971 (0,5) 3012 (2,2) 3020 (2,3) 3048 (3,5) ($\nu_{19a} + \nu_{8ab}$) **3060 (3,5)** ($\nu_{CH\ ar}$) **3075 (4,5)** ($\nu_{CH\ ar}$) 3113 3490* ($\delta_{SH} + \nu_{SH}$).

---

58. *p.bromodeutériobenzène* (1). — I.R. 667 **683** (ν_4) 706 734 811 **[843]** (ν_{11}) **868** (ν_d) 899 916 **950** (ν_5) **983** (ν_{17a}) 1001 **[1019]** (ν_{18a}) 1049 **[1071]** (ν_e) **1096** (ν_{15}) 1110 **1174** (ν_{9a}) 1208 1229 1258 1286 1300 **1311** (ν_3) 1350 1378 **[1396]** (ν_{19b}) 1409 1444 1449 [1468] **[1479]** (ν_{19a}) **[1573]** (ν_{8ab}) 1671 1704 1739 1785 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1800 1841 1858 1880 1905 1930 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1937 1963 2004 2016 2035 2049 2086 2132 2169 2192 2255 **2286** ($\nu_{e'}$) 2316 2368 2393 2400 2434 2449 2470 2535 2548 2569 2586 2639 2765 2853 2869 2923 2954 (2 ν_{19a}) 3011 3025 3050 ($\nu_{19a} + \nu_{8ab}$) **3060** ($\nu_{CH\ ar}$) **3076** ($\nu_{CH\ ar}$) 3141 (2 ν_{8ab}) 3239 3270.

---

59. *p.bromophénétole.* — I.R. **696** (ν_4) **796** (ν_d) **[819]** (ν_{11}) **831** (ν_{10a}) 897 **923** (ν_5) **943** (ν_{17a}) **1000** (ν_{18a}) [1048] **[1070]** (ν_e) 1088 **1098** (ν_{15}) 1115 1153 **1169** (ν_{9a}) **[1243]** ($\nu_{e'}$) **1284*** (ν_{O-CH_3}) **1296** (ν_3) 1318 1367 **[1394]*** ($\delta_{s(CH_3)}$) **1407** (ν_{19b}) 1428 ($\nu_5 + \nu_{16b}$) **1442*** ($\delta'_{s(CH_3)}$) **1457*** ($\delta_{a(CH_3)}$) **[1476]*** ($\delta_{s(CH_2)}$) **[1489]** (ν_{19a}) **1580** (ν_{8b}) **1594** (ν_{8a}) 1675 1695 1724 1744 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$) 1765 ($\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1802 1844 1868 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1891 1924 1969 2042 2081 2144 2164 2392 2412 2480 2536 2572 2612 2661 2723 2738 2772 2816 2843 2872* (15) (2 $\delta'_{s(CH_3)}$) 2899* (15) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) **2924* (15)** ($\nu_{s(CH_2)}$) **2934* (15)** ($\nu_{s(CH_3)}$) **2978* (36)** ($\nu'_{s(CH_3)}$) **3036 (2,5)** ($\nu_{CH\ ar}$) **3071 (2,5)** ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19a} + \nu_{8b}$) 3090 (2).

---

60. *α.p.dibromoacétophénone.* — I.R. **687** (ν_4) 706 **721*** (CH_2) **[749]** (ν_d) 777 808 **821** (ν_{10a}) **[839]** (ν_{11}) **950** (ν_5) 986 **1008** (ν_{18a}) 1021 **[1071]** (ν_e) 1106 **1117** (ν_{15}) **1176** (ν_{9a}) 1187 1200 1221 1250 **[1275]** ($\nu_{e'}$) **1304** (ν_3) 1366 1374 **[1399]** (ν_{19b}) **[1427]*** ($\delta_{s(CH_2)}$) **[1486]** (ν_{19a}) **1567** (ν_{8b}) **[1587]** (ν_{8a}) 1629 1654 ($\nu_{11} + \nu_{10a}$) **[1690]*** ($\nu_{C=O}$) **[1711]*** ($\nu_{C=O}$) 1793 1896 1918 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1938 1949 1966 1976 2026 2091 2137 2174

(1) Contient 0,5 % d'octane.

2206 2221 2395 2446 2471 2515 2553 2574 2592 2625 2660 2705 2761 2774 **2838* (1,5)** ($\nu_{s(CH_2)}$) **2860* (2)** ($\nu_{s(CH_2)}$) **2940* (7,5)** ($\nu_{a(CH_2)}$) **2970* (8,5)** ($\nu_{a(CH_2)}$) 3035 (4) **3060 (6,5)** ($\nu_{CH\ ar}$) **3083** ($\nu_{CH\ ar}$) 3131 (2) (2 ν_{8b}) 3169 (2 ν_{8a}) 3255 3278 3361* (2 $\nu_{C=O}$) 3405* (2 $\nu_{C=O}$).

---

61. *p.diiodobenzène.* — I.R. [**465**] (ν_{16b}) 556 581 **620** (ν_{6b}) 680 708 [**801**] (ν_{11}) 822 **975** (ν_{17a}) 989 [**996**] (ν_{18a}) 1041 1050 [**1067**] ($\nu_{e'}$) 1091 **1103** (ν_{15}) 1149 1176 **1181** (ν_{9a}) 1195 1215 1249 1270 1287 1335 **1377** (ν_{19b}) 1402 ($\nu_5 + \nu_{16b}$) 1463 [**1467**] (ν_{19a}) 1623 ($\nu_{11} + \nu_{10a}$) 1718 1725 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1742 1776 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$) 1892 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1933 2039 2111 2195 2285 2357 2392 2512 2549 2603 2620 2644 2655 2704 2756 2794 2837 2922 (0,7) ($\nu_{19b} + \nu_{8ab}$) 2997 (1,4) 3009 ($\nu_{19a} + \nu_{8ab}$) 3050 **3068 (2,8)** ($\nu_{CH\ ar}$) 3109 3291 3326 3420.

R. [107]. 511 (00) 592 (00) **624 (2) 686 (8)** (ν_i ; ν_d) 723 (00) **837 (00)** (ν_{10a}) **926 (0,5)** (ν_5) **1045 (8)** (ν_e) **1179 (5) 1292 (0,5)** (ν_3) 1366 (0,5) 1439 (0,5) **1545 (6)** (ν_{8ab}) **3050 (4)** ($\nu_{CH\ ar}$) 3097 (2) (2 ν_{8ab}).

---

62. *p.iodoanisole.* — I.R. **693** (ν_4) **787** (ν_d) 802 [**820**] (ν_{11}) **937** (ν_5) **998** (ν_{18a}) [**1036**]* ($r''_{(CH_3)}$) **1060** (ν_e) **1096** (ν_{15}) 1108 **1173** (ν_{9a}) **1179*** ($r_{\perp(CH_3)}$) [**1244**] ($\nu_{e'}$) [**1286**]* **(166)** (ν_{O-CH_3}) [**1296**] **(59)** (ν_3) 1323 (8) 1372 (4) **1400 (16)** (ν_{19b}) 1419 (10) 1427 (18) ($\nu_{d'} + \nu_e$) [**1441**]* **(63)** ($\delta_{s(CH_3)}$) **1451*** ($\delta'_{s(CH_3)}$) [**1460**]* **(82)** ($\delta_{a(CH_3)}$) [**1487**] **(394)** (ν_{19a}) 1512 1521 **1572** (ν_{8b}) **1589** (ν_{8a}) 1639 ($\nu_{11} + \nu_{10a}$) 1718 1750 ($\nu_{11} + \nu_5$; $\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1760 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$) 1787 1832 1846 1870 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1895 1961 2029 2061 2092 2121 2194 2416 2454 2502 2530 2538 2569 2631 2645 2728 2778 2819 **2839* (46)** ($\nu_{s(CH_3)}$) 2872* (6) (2 $\delta_{s(CH_3)}$) 2905* (24) ($\delta_{a(CH_3)} + \delta'_{s(CH_3)}$) 2940* (37) (2 $\delta'_{s(CH_3)}$) **2958* (40)** ($\nu_{a(CH_3)}$) **3007* (28)** ($\nu'_{s(CH_3)}$) **3042 (5)** ($\nu_{CH\ ar}$) **3072 (8)** ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3088 (6).

R. [107]. 166 (2) **226 (8 ; 0,30)** (ν_c) 306 (0,5 ; 0,88) **412 (00)** (ν_{16a}) **503 (00 ; 0,71)** (ν_{16b}) **586 (2 ; 0,30)** ($\nu_{d'}$) **630 (1,5 ; 0,72)** (ν_{6b}) **693 (00 ; 0,71) 787 (8 ; 0,10) 815 (0 ; 0,51)** (ν_{10a}) **942 (00)** (ν_{17a}) **997 (1,5 ; 0,31) 1032* (0,5) 1058 (3 ; 0,19) 1172 (5 ; 0,17) 1241 (1,5 ; 0,20) 1286* (2 ; 0,22) 1392 (00 ; 0,51) 1448* (00 ; 0,51) 1483 (00 ; 0,51) 1588 (4 ; 0,65)** 1650 (00) **2833* (00 ; p)** 2936* (00, *p*) **3003* (00 ; p) 3057 (1 ; 0,53)** ($\nu_{CH\ ar}$).

---

63. *p.iodobenzoate de méthyle.* — I.R. **461** (ν_{16b}) **490** ($\nu_{d'}$) 530 **627** (ν_{6b}) **682** (ν_4) **698** (ν_d) 744 [**753**]* (δ_{OCO}) 795 811 [**823**] (ν_{11}) **834** (ν_{10a}) [846] 917 **957** (ν_5) **968*** ($\nu_{s(COC)}$) 998 [**1008**] (ν_{18a}) **1056** (ν_e) 1081 [**1101**] (ν_{15}) [**1111**]* ($\nu_{a(COC)}$) **1175** (ν_{9a}) **1191*** (r_{CH_3}) 1231 [**1271**] ($\nu_{e'}$) [1277] **1309** (ν_3) 1314 1358 [**1394**] (ν_{19b}) [**1436**]* **(156)** ($\delta_{s(CH_3)}$) **1459* (33)** ($\delta_{a(CH_3)}$) **1476** (ν_{19a}) 1486 [**1588**] (ν_{8a}) 1679 1694 1717 [**1731**]* **(850)** ($\nu_{C=O}$) 1785 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1800 1811 1928 2018 2073 2093 2159 2475 2551

2570 2595 2769 2843* (14) (2 $\delta_{s(CH_3)}$) 2862 2885* ($\delta_{a(CH_3)}$ + $\delta_{s(CH_3)}$) 2902* (9) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) [2949]* (60) ($\nu_{s(CH_3)}$) 2994* (21) ($\nu_{a(CH_3)}$) 3023* (14) ($\nu'_{s(CH_3)}$) 3069 (5) ($\nu_{CH\ ar}$; ν_{19a} + ν_{8a}) 3127 3167 (2 ν_{8a}) 3297 3318.

R. [66]. 714 (0) 827 (3) 963* (0,5) 1059 (4) 1097 (1) 1180 (3) 1278 (3) 1585 (6) 1707* (5).

---

64. *p.iodoacétophénone.* — I.R. 446 (ν_{16b}) 488 ($\nu_{d'}$) [586]* (γ_{C-O}) [601] 627 (ν_{6b}) 653 708 [741] (ν_d) [816] (ν_{11}) 834 (ν_{10a}) [956]* ($r''_{(CH_3)}$) 971 (ν_{17a}) 997 [1007] (ν_{18a}) 1019 1055 (ν_e) 1075* ($r_{\perp(CH_3)}$) 1100 (ν_{15}) 1114 1180 (ν_{9a}) 1226 [1260] (242) ($\nu_{e'}$) 1284 (24) [1302] (50) (ν_3) 1342 (14) [1358]* (130) ($\delta_{s(CH_3)}$) [1393] (206) (ν_{19b}) 1425* (42) ($\delta_{a(CH_3)}$) 1436 (19) 1481 (29) (ν_{19a}) [1583] (260) (ν_{8a}) 1630 1652 [1693]* (790) ($\nu_{C=O}$) 1741 1756 1798 (ν_{10a} + ν_{17a}) 1813 1836 1857 1893 1915 1941 1958 2014 2027 2099 2131 2217 2538 2563 2590 2640 2690* (2 $\delta_{s(CH_3)}$) 2765* ($\delta_{a(CH_3)}$ + $\delta_{s(CH_3)}$) 2845* (3) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) 2920* (6) ($\nu_{s(CH_3)}$) 2964* (8) ($\nu_{a(CH_3)}$) 3005* (11) ($\nu'_{s(CH_3)}$) 3026 (5,5) 3052 (7) ($\nu_{CH\ ar}$) 3075 (7,5) ($\nu_{CH\ ar}$) 3115 3162 (2 ν_{8a}).

---

65. *p.iodoaniline.* — I.R. 676 689 (ν_4) 752 [811] (ν_{11}) 925 (ν_5) 941 (ν_{17a}) [1001] (ν_{18a}) [1060] (ν_e) 1121 (ν_{15}) [1177] (ν_{9a}) 1189 1230 [1278] ($\nu_{e'}$) 1305 (ν_3) 1382 1418 (ν_{19b}) [1487] (ν_{19a}) 1506 [1588] (ν_{8b}) [1617]* ($\delta_{s(NH_2)}$) 1692 1748 (ν_{11} + ν_{17a}) 1810 1827 1866 (ν_5 + ν_{17a}) 1928 2006 2063 2086 2131 2182 2203 2304 2405 2434 2486 2555 2592 2628 2643 2665 2697 2749 2794 2849 2883 2899 2984 (7,5) 3027 (23) ($\nu_{CH\ ar}$) 3047 (10) ($\nu_{CH\ ar}$) 3056 (11) ($\nu_{CH\ ar}$) 3077 (9) (ν_{19a} + ν_{8ab}) 3143 (2) 3200* (5,5) (2 ν_{8a} ; 2 $\delta_{s(NH_2)}$) 3220 [3402]* ($\nu_{s(NH_2)}$) [3488]* ($\nu_{a(NH_2)}$).

R. [107]. 592 (1) ($\nu_{d'}$) 629 (0) (ν_{6b}) 828 (3) (ν_d) 1006 (0,5) 1067 (2) 1130 (0,5) 1184 (3) 1233 (0) 1283 (2) 1400 (00) 1486 (00) 1595 (5) (ν_{8a}) 1637* (0,5) 3049 (1) ($\nu_{CH\ ar}$) 3280* (0) ($\nu_{s(NH_2)\ ass}$) 3396* (0) ($\nu_{a(NH_2)\ ass}$).

---

66. *p.iodophénol.* — I.R. 693 (ν_4) 802 (ν_d) [819] (ν_{11}) 925 (ν_5) 945 (ν_{17a}) 1006 (ν_{18a}) 1055 (ν_e) [1088] (ν_{15}) 1103 [1170] (ν_{9a}) [1176]* ($\delta_{(OH)\ libre}$) 1207* ($\delta_{(OH)\ ass}$) 1232 [1258] ($\nu_{e'}$) 1267 1277 1302 (14) (ν_3) [1318]* ($\delta_{(OH)\ libre}$) 1335* ($\delta_{(OH)\ ass}$) 1355 (7) [1418] (132) (ν_{19b}) [1486] (643) (ν_{19a}) [1583] (168) (ν_{8ab}) 1698 1721 1751 (ν_{11} + ν_{17a}) 1765 (ν_{10a} + ν_{17a}) 1849 1870 (ν_5 + ν_{17a}) 1894 2049 2064 2114 2177 2392 2403 2429 2489 2511 2539 2589 2655 2689 2753 2796 2852 2866 2899 2910 2960 (1) 2987 (2,5) 2998 (2,5) (ν_{19b} + ν_{8ab}) 3026 (11) ($\nu_{CH\ ar}$) 3060 (7,5) ($\nu_{CH\ ar}$; ν_{19a} + ν_{8ab}) 3082 3176 (2 ν_{8ab}) 3478* ($\nu_{(OH)\ ass}$) [3603]* ($\nu_{(OH)\ libre}$).

R. [48]. 250 (F ; p) (ν_c) 315 (*m* ; *dp*) 410 (f) (ν_{16a}) 490 (f) (ν_{16b}) 625 (m) (ν_{6b}) 690 (F ; dp) 810 (F ; p) 825 (m ; dp) (ν_{10a}) 1050 (m ; p) 1160 (m ; p) 1250 (m ; p) 1300 (f) 1490 (f) 1585 (F) 3050 (F) ($\nu_{CH\ ar}$) 3060 (F) ($\nu_{CH\ ar}$).

67. *p.iodobenzènethiol.* — I.R. **688** (ν_4) [**718**] (ν_d) 739 [**801**] (ν_{11}) **915*** ($\delta_{(SH)}$) **938** (ν_5) 996 [**1004**] (ν_{18a}) **1056** (ν_e) 1078 [**1098**] ($\nu_{e'}$) **1106** (ν_{15}) 1163 **1180** (ν_{9a}) 1188 1214 1254 **1292** (ν_3) 1330 [**1388**] (ν_{19b}) 1409 ($\nu_5 + \nu_{16b}$) [**1473**] (ν_{19a}) 1617 1733 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1774 1817 1827 1888 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1943 2010 2064 2112 2155 2186 2207 2238 2290 2303 2353 2397 2405 2480 2525 [2571] ($\nu_{19a} + \nu_{e'}$) [**2590**]* ($\nu_{(SH)}$) 2608 2663 2670 2765 2801 2891 2932 (0,55) 3011 (2,4) 3042 (3,8) ($\nu_{19a} + \nu_{8ab}$) **3055 (5)** ($\nu_{CH\ ar}$) **3068 (5,5)** ($\nu_{CH\ ar}$) 3127 (1) 3381 3488* ($\nu_{(SH)} + \delta_{(SH)}$).

---

68. *p.fluoroanisole.* — I.R. **699** (ν_4) [**725**] ($\nu_{d'}$) 751 792 [**826**] (ν_{11}) 913 **938** (ν_5) **1007** (ν_{18a}) **1041*** ($r''_{(CH_3)}$) [**1093**] (ν_{15}) 1108 **1150** (ν_{9a}) [**1179**]* ($r_{\perp(CH_3)}$) [1210] [**1219**] (ν_e) [**1249**] ($\nu_{e'}$) **1294*** (ν_{O-CH_3}) **1305** (ν_3) 1336 **1425 (14)** (ν_{19b}) [**1441**]* **(62)** ($\delta_{s(CH_3)}$) **1455* (43)** ($\delta'_{s(CH_3)}$) [**1465**]* **(94)** ($\delta_{a(CH_3)}$) [**1507**] **(806)** (ν_{19a}) 1528 **1603** (ν_{8b}) **1620** (ν_{8a}) 1682 1700 1729 1766 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1826 1852 1875 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1902 1969 2019 2053 2069 2157 2187 2247 2297 2324 2333 2383 2462 2495 2539 2562 2596 2636 2651 2702 2731 2750 **2831* (47)** ($\nu_{s(CH_3)}$) 2907* (34) ($\delta_{a(CH_3)} + \delta'_{s(CH_3)}$) **2932* (37)** ($\nu_{a(CH_3)}$) 2948* (49) ($2\ \delta'_{s(CH_3)}$) **3000* (31)** ($\nu'_{s(CH_3)}$) **3056 (9)** ($\nu_{CH\ ar}$) 3113 ($\nu_{19a} + \nu_{8b}$).

R. [48, 107]. 174 (00) 240 (0,5 ; 0,60) **375 (5 ; 0,56)** (ν_c) **427 (4 ; 0,49)** (ν_{16a}) 526 (0,5) **634 (4 ; 0,80)** (ν_{6b}) **699 (2 ; 0,78)** 798 (1) **831 (10 ; 0,08)** (ν_d) **846 (3 ; p)** (ν_{10a}) **1034* (0,5 ; 0,34) 1097 (0,5) 1152 (4 ; 0,41) 1180* (3) 1248 (5 ; 0,09) 1294* (4 ; 0,22) 1453* (2 ; 0,72) 1600 (4 ; 0,73) 1611 (1) 2834* (0,5)** 2957* (0 ; *p*) **3011* (0,5 ; 0,86) 3080 (2)** ($\nu_{CH\ ar}$).

---

69. *p.fluorobenzoate de méthyle.* — I.R. 475 489 **504** (ν_{16b}) 589 [**609**] ($\nu_{d'}$) **632** (ν_{6b}) [**686**] (ν_4) 711 [**767**]* ($\delta_{(OCO)}$) **793** (ν_d) **830** (ν_{10a}) [**853**] (ν_{11}) 876 **953** (ν_5) [**970**]* ($\nu_{s(COC)}$) [**1014**] (ν_{18a}) [1088] **1103** (ν_{15}) [**1110**]* ($\nu_{a(COC)}$) [**1151**] (ν_{9a}) [**1190**]* ($r_{(CH_3)}$) [1212] [**1236**] (ν_e) [**1275**] ($\nu_{e'}$) [**1302**] **(55)** (ν_3) 1328 (22) 1366 (8) **1409 (23)** (ν_{19b}) [**1435**]* **(142)** ($\delta_{s(CH_3)}$) **1454* (27)** ($\delta_{a(CH_3)}$) [**1508**] **(200)** (ν_{19a}) [**1602**] **(156)** (ν_{8a}) 1624 (22) 1675 ($\nu_{11} + \nu_{10a}$) 1689 [**1725**]* **(730)** ($\nu_{C=O}$) 1786 1808 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1840 1891 1922 1937 1991 2006 2034 2038 2081 2124 2134 2165 2215 2247 2260 2281 2302 2391 2447 2461 2523 2560 2583 2610 2644 2660 2688 2695 2711 2739 2749 2784 2793 2841* (14) ($2\ \delta_{s(CH_3)}$) 2881* (6) ($\delta_{a(CH_3)} + \delta_{s(CH_3)}$) 2900* (9) ($2\ \delta_{a(CH_3)}$) [**2949**]* **(54)** ($\nu_{s(CH_3)}$) **2993* (23)** ($\nu_{a(CH_3)}$) **3021* (14)** ($\nu'_{s(CH_3)}$) **3078 (7,5)** ($\nu_{CH\ ar}$) 3113 ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3162 ($2\ \nu_{8b}$) 3191 ($\nu_{8b} + \nu_{8a}$) 3220 3233 3327.

---

70. *p.fluoroacétaphénone.* — I.R. 466 [**491**] (ν_{16b}) 535 [**565**] ($\nu_{d'}$) [**586**]* ($\gamma_{C=O}$) **633** (ν_{6b}) 651 717 763 788 815 **821** (ν_d) [**839**] (ν_{11}) 875 [**957**]* ($r''_{(CH_3)}$) 1003 **1013** (ν_{18a}) 1018 **1071*** ($r_{\perp(CH_3)}$) **1097** (ν_{15}) [**1153**] (ν_{9a}) 1209 [**1231**] (ν_e) **1259** ($\nu_{e'}$) **1294** (ν_3) 1311 [**1360**]* **(130)** ($\delta_{s(CH_3)}$) [**1408**] **(68)** (ν_{19b}) **1433* (34)** ($\delta_{a(CH_3)}$) 1481 [**1506**] (ν_{19a}) [**1597**] (ν_{8a}) 1653 [**1691**]* **(600)** ($\nu_{C=O}$) 1724 1746 1776 1798 1823 1844 1879

1906 1930 1972 1987 2025 2051 2107 2176 2214 2424 2456 2516 2533 2591 2605 2633 2693* (2 $\delta_{s(CH_3)}$) 2743 2765 2795* ($\delta_{a(CH_3)}$ + $\delta_{s(CH_3)}$) 2834 2859* (2) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) 2884 **2921* (4)** (**$\nu_{s(CH_3)}$**) **2965* (6)** (**$\nu_{a(CH_3)}$**) **3004* (11)** (**$\nu'_{s(CH_3)}$**) **3062 (8,5)** (**$\nu_{CH\ ar}$**) **3072 (4)** (**$\nu_{CH\ ar}$**) 3109 (ν_{19a} + ν_{8a}) 3190 (2 ν_{8a}) 3285 3364* (2 $\nu_{C=O}$) 3410.

---

71. *p.fluorobenzonitrile.* — I.R. [**683**] (**ν_4**) 708 738 798 814 [**838**] (**ν_d ; ν_{11}**) 932 **941** (**ν_5**) **956** (**ν_{17a}**) **1016** (**ν_{18a}**) [**1095**] (**ν_{15}**) 1114 [**1156**] (**ν_{9a}**) 1173 **1194** (**ν_e**) 1223 [**1237**] (**$\nu_{e'}$**) 1247 **1291** (**ν_3**) 1300 1307 1360 1365 1384 **1407** (**ν_{19b}**) 1419 1451 1487 [**1508**] (**ν_{19a}**) 1584 **1592** (**ν_{8b}**) [**1605**] (**ν_{8a}**) 1654 1681 1694 1700 1741 1772 (ν_{11} + ν_5) 1809 1843 1854 1900 (ν_5 + ν_{17a}) 1922 1945 1960 1972 1999 2035 2055 2083 2181 [**2235**]* (**ν_{CN}**) 2258 2277 2321 2337 2382 2397 2445 2476 2523 2543 2566 2578 2642 2664 2699 2746 2778 2795 2876 (1) 2889 (0,5) 2915 (0,5) 2996 (1,4) (ν_{19b} + ν_{8b}) 3055 (3) **3078 (6)** (**$\nu_{CH\ ar}$**) **3109 (5,4)** (**$\nu_{CH\ ar}$; ν_{19a} + ν_{8a}**) 3180 (1,5) (2 ν_{8b}) 3206 (1,5) (2 ν_{8a}).

---

72. *p.fluoroaniline.* — I.R. 740 **750** (**$\nu_{d'}$**) [**822**] (**ν_{11}**) 914 **930** (**ν_5**) **1013** (**ν_{18a}**) **1059*** (**$r_{(NH_2)}$**) **1114** (**ν_{15}**) **1153** (**ν_{9a}**) 1203 [**1225**] (**ν_e**) **1273 (34)** (**$\nu_{e'}$**) **1315 (21)** (**ν_3**) 1333 (5) 1395 (3) **1421 (8)** (**ν_{19b}**) 1433 (5) [**1511**] **(928)** (**ν_{19a}**) [**1613**] **(71)** (**ν_{8a}**) [**1624**]* **(60)** (**$\delta_{s(NH_2)}$**) 1687 1727 1770 1847 1905 1981 2055 2072 2121 2162 2174 2372 2429 2453 2496 2536 2585 2609 2664 2734 2779 2827 2882 2913 2935 2976 **3020 (12,5)** (**$\nu_{CH\ ar}$; ν_{19b} + ν_{8a}**) **3048 (11)** (**$\nu_{CH\ ar}$**) 3066 3115 (2) (ν_{19a} + ν_{8a}) 3210 (2 ν_{8a}) [**3390**]* (**$\nu_{s(NH_2)}$**) [**3470**]* (**$\nu_{a(NH_2)}$**).

R. [79]. 164 (2) 197 (0) 362 (3) **452 (4)** (**ν_c**) **635 (1)** (**ν_{6b}**) **844 (4)** (**ν_d**) **1150 (00) 1218 (0) 1265 (0,5) 1610 (0).**

---

73. *p.fluorobenzoate d'éthyle.* — I.R. [**687**] (**ν_4**) 710 726 755 [**767**]* (**δ_{OCO}**) **803** (**ν_d**) 812 [**853**] (**ν_{11}**) **953** (**ν_5**) **966*** (**$\nu_{s(COC)}$**) [**1015**] (**ν_{18a}**) [1024] [1088] [**1106**] (**ν_{15}**) **1116*** (**$\nu_{a(COC)}$**) [**1152**] (**ν_{9a}**) 1173 1213 1226 [**1236**] (**ν_e**) [**1271**] (**$\nu_{e'}$**) **1303** (**ν_3**) 1326 [**1368**]* (**$\delta_{s(CH_3)}$**) 1391 [**1414**] (**ν_{19b}**) **1446*** (**$\delta'_{s(CH_3)}$**) **1465*** (**$\delta_{a(CH_3)}$**) **1478*** (**$\delta_{s(CH_2)}$**) [**1508**] (**ν_{19a}**) **1588** (**ν_{8b}**) [**1604**] (**ν_{8a}**) 1622 1678 (ν_{11} + ν_{10a}) [**1725**]* (**$\nu_{C=O}$**) 1782 1805 (ν_{11} + ν_5) 1831 1880 1916 1964 1977 2012 2034 2059 2117 2130 2226 2245 2265 2286 2308 2391 2459 2521 2538 2565 2577 2615 2657 2686 2725 2737 2772 2796 2850 2871* (11) (2 $\delta'_{s(CH_3)}$) **2903* (19)** (**$\nu_{s(CH_2)}$; $2\delta_{a(CH_3)}$**) **2934* (23)** (**$\nu_{s(CH_3)}$**) **2960* (28)** (**$\nu_{a(CH_3)}$**) [**2981**]* **(66)** (**$\nu'_{s(CH_3)}$**) **3070 (6)** (**$\nu_{CH\ ar}$**) **3080 (7)** (**$\nu_{CH\ ar}$**) 3114 (2,5) (ν_{19a} + ν_{8a}) 3193 (2) (ν_{8a} + ν_{8b}) 3208 (2 ν_{8a}) 3327.

---

74. *p.diméthoxybenzène.* — I.R. **711** (**ν_4**) 719 788 [**824**] (**ν_{11}**) **932** (**ν_5**) 1036 [**1049**]* (**$r''_{(CH_3)}$**) **1104** (**ν_{15}**) 1150 [**1179**]* (**$r_{\perp(CH_3)}$**) 1212 [**1230**] (**ν_e**) **1263** (**$\nu_{e'}$**) **1293** (**ν_3**) **1300*** (**ν_{O-CH_3}**) 1313 **1421 (19)** (**ν_{19b}**) [**1440**]* **(119)** (**$\delta_{s(CH_3)}$**) [**1456**]* **(77)** (**$\delta'_{s(CH_3)}$**) [**1463**]*

(136) **($\delta_{a(CH_3)}$)** [**1509**] **(977)** **(ν_{19a})** 1516 **1594** **(ν_{8b})** **1615** **(ν_{8a})** 1729 1740 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1769 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$) 1800 1827 1845 1881 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1961 1975 2001 2037 2058 2074 2155 2165 2183 2212 2230 2273 2305 2326 2472 2490 2547 2588 2640 2772 [**2829**]* **(112)** **($\nu_{s(CH_3)}$)** [2903]* (74) ($\delta_{a(CH_3)} + \delta'_{s(CH_3)}$) [**2932**]* **(86)** **($\nu_{a(CH_3)}$)** [2946]* (98) (2 $\delta'_{s(CH_3)}$) [**2995**]* **(69)** **($\nu'_{s(CH_3)}$)** **3042 (17)** **($\nu_{CH\ ar}$)** **3066 (14)** **($\nu_{CH\ ar}$)** 3103 ($\nu_{19a} + \nu_{8b}$) 3124 ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$).

R. [107]. 151 (0) 214 (00) 274 (00) **374 (3 ; 0,51)** **(ν_c)** **402 (0,5 ; 0,73)** **(ν_{16a})** **519 (00)** **(ν_{16b})** 541 (00) **640 (1,5 ; 0,86)** **(ν_{6b})** **713 (1 ; 0,72)** 792 (0) **820 (10 ; 0,09)** **(ν_d)** **843 (1 ; p)** **(ν_{10a})** **1026 (0,5 ; 0,27)** **(ν_{18a})** **1164 (2 ; 0,17)** **(ν_{9a})** **1174* (5 ; 0,17)** **1235 (2 ; 0,16)** **1266 (4 ; 0,12)** **1294 (0)** **1310* (3 ; 0,19)** **1454* (1,5 ; 0,80)** **1614 (3 ; 0,56)** **2833* (1,5 ; 0,22)** **3001* (0,5 ; 0,31)** **3074 (1 ; 0,43)** **($\nu_{CH\ ar}$)**.

---

75. *p.anisate de méthyle.* — I.R. [**694**] **(ν_4)** [**769**]* **(δ_{OCO})** **779** **(ν_d)** 813 827 [**846**] **(ν_{11})** **953** **(ν_{17a})** [**972**]* **($\nu_{s\ (COC)}$)** **1011** **(ν_{18a})** [**1036**]* **($r''_{(OCH_3)}$)** [**1101**] **(ν_{15})** [**1110**]* **($\nu_{a(COC)}$)** [**1167**] **(ν_{9a})** **1179*** **($r_{\perp(OCH_3)}$)** **1189*** **($r_{(COOCH_3)}$)** 1226 [**1254**] **(ν_e)** [**1276**] **($\nu_{e'}$)** **1301** **(ν_3)** **1314*** **(ν_{O-CH_3})** 1325 1358 **1391** **(ν_{19b})** 1422 [**1435**]* **($\delta_{s(COOCH_3)}$; $\delta_{s(OCH_3)}$)** [**1458**]* **($\delta_{a(COOCH_3)}$; $\delta'_{s(OCH_3)}$)** [**1462**]* **($\delta_{a(OCH_3)}$)** [**1511**] **(ν_{19a})** [**1579**] **(ν_{8b})** [**1606**] **(ν_{8a})** 1659 1682 ($\nu_{11} + \nu_{10a}$) [**1723**]* **($\nu_{C=O}$)** 1778 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1807 1866 1894 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1914 1933 2008 2035 2060 2079 2120 2147 2216 2289 2383 2422 2467 2505 2558 2571 2618 2635 2768 [**2838**]* **(53)** **($\nu_{s(OCH_3)}$)** 2900* (29) (2 $\delta_{a(COOCH_3)}$; $\delta_{a(OCH_3)} + \delta'_{s(OCH_3)}$) 2908* (31) (2 $\delta_{a(OCH_3)}$) 2934* (47) (2 $\delta'_{s(OCH_3)}$) [**2950**]* **(82)** **($\nu_{s(COOCH_3)}$; $\nu_{a(OCH_3)}$)** **2992*** **(42)** **($\nu_{a(COOCH_3)}$)** **3001*** **(42)** **($\nu'_{s(OCH_3)}$)** **3075 (10)** **($\nu_{CH\ ar}$)** 3100 (5) ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3157 (2 ν_{8b}) 3187 ($\nu_{8a} + \nu_{8b}$) 3210 (2 ν_{8a}) 3231 3301 3329.

R. [66]. **638 (1)** **(ν_{6b})** **699 (0,5)** **782 (2)** **832 (7)** **(ν_{10a})** **970* (1)** **1116* (2)** **1167 (7)** **1258 (6)** **1282 (3)** **1318* (4)** **1446* (1)** **1469* (1)** **1508 (0,5)** **1605 (12)** **1709* (10)** 2629 (00) **2841* (5)** **2949* (6)** **3017*** **($\nu'_{s(COOCH_3)}$)** **3081 (6)** **($\nu_{CH\ ar}$)**.

---

76. *p.méthoxybenzonitrile.* — I.R. **682** **(ν_4)** **808** **(ν_d)** [**833**] **(ν_{11})** 928 **937** **(ν_5)** **956** **(ν_{17a})** **1020** **(ν_{18a})** [**1033**]* **($r''_{(CH_3)}$)** **1108** **(ν_{15})** 1124 1151 [**1170**] **(ν_{9a})** **1180*** **($r_{\perp(CH_3)}$)** **1218** **(ν_e)** [**1256**] **($\nu_{e'}$)** **1280*** **(ν_{O-CH_3})** **1302** **(ν_3)** 1362 **1418 (23)** **(ν_{19b})** [**1442**]* **(78)** **($\delta_{s(CH_3)}$)** **1458* (49)** **($\delta'_{s(CH_3)}$)** [**1465**]* **(79)** **($\delta_{a(CH_3)}$)** [**1510**] **(553)** **(ν_{19a})** [**1576**] **(51)** **(ν_{8b})** [**1608**] **(358)** **(ν_{8a})** 1635 1670 ($\nu_{11} + \nu_{10a}$) 1695 1718 1767 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1795 1820 1854 1877 1896 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1914 1940 1983 1996 2025 2056 2082 2109 2176 [**2227**]* **($\nu_{C\equiv N}$)** 2286 2338 2415 2429 2472 2512 2561 2603 2632 2704 2768 2811 **2838* (42)** **($\nu_{s(CH_3)}$)** 2901*(19) ($\delta_{a(CH_3)} + \delta'_{s(CH_3)}$) 2910*(21) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) 2934* (32) (2 $\delta'_{s(CH_3)}$) **2960* (35)** **($\nu_{a(CH_3)}$)** **3009* (24)** **($\nu'_{s(CH_3)}$)** **3039 (7)** **($\nu_{CH\ ar}$)** **3053 (5)** **($\nu_{CH\ ar}$)** **3079 (5)** **($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19a} + \nu_{8b}$)** 3099 3121 ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3146 (2 ν_{8b}) 3182 ($\nu_{8a} + \nu_{8b}$) 3213 (2 ν_{8a}) 3238 3314 3343 3372 3398 3428.

R. [116]. 150 (4) 231 (0) 260 (1) **380 (2)** **(ν_c)** 470 (2) 588 (2) **639 (3)** **(ν_{6b})** 706 (3) **808 (7)** **1039* (0)** **1166 (12)** **1197 (3)** **1255 (2)** **1290 (4)** **1601 (15)** **2223* (12)** **3073 (0)** **($\nu_{CH\ ar}$)**.

77. *p.anisidine.* — I.R. 718 **736** ($\nu_{d'}$) 794 [**819**] (ν_{11}) **829** (ν_{10a}) **935** (ν_5) **955** (ν_{17a}) 991 [**1043**]* ($r''_{(CH_3)}$) **1122** (ν_{15}) 1151 **1171** (ν_{9a}) **1178*** ($r_{\perp(CH_3)}$) 1210 [**1238**] (ν_e) [**1263**] ($\nu_{e'}$) **1297** (ν_3 ; ν_{O-CH_3}) 1328 **1420** (ν_{19b}) [**1441**]* (**59**) ($\delta_{s(CH_3)}$) **1454*** (**40**) ($\delta'_{s(CH_3)}$) [**1465**]* (**89**) ($\delta_{a(CH_3)}$) [**1512**] (**828**) (ν_{19a}) **1591** (ν_{8b}) [**1609**] (**80**) (ν_{8a}) [**1624**]* (**51**) ($\delta_{s(NH_2)}$) 1661 1724 1810 1838 1863 1903 1933 1972 2028 2076 2178 2252 2275 2327 2344 2405 2471 2528 2591 2635 2674 2707 2744 [**2830**]* (**53**) ($\nu_{s(CH_3)}$) 2906* (37) ($\delta_{a(CH_3)} + \delta'_{s(CH_3)}$) **2932*** (**44**) ($\nu_{a(CH_3)}$) 2946* (45) (2 $\delta'_{s(CH_3)}$) **2995*** (**37**) ($\nu'_{s(CH_3)}$) 3006 (32) ($\nu_{19b} + \nu_{8b}$) **3037** (**22**) ($\nu_{CH\ ar}$) **3067** (**11**) ($\nu_{CH\ ar}$) 3105 ($\nu_{19a} + \nu_{8b}$) 3122 ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3205* (2 ν_{8a} ; 2 $\delta_{s(NH_2)}$) [**3382**]* ($\nu_{s(NH_2)}$) [**3461**]* ($\nu_{a(NH_2)}$).

R. [107]. 244 (00) 373 (1 ; 0,73) **427** (**1 ; 0,69**) (ν_c) **526** (**0,5 ; 0,83**) (ν_{16b}) **646** (**1 ; 0,77**) (ν_{6b}) **712** (**0 ; 0,69**) (ν_4) **827** (**10 ; 0,08**) **842** (**10 ; 0,08**) (ν_d) **1037*** (**0 ; 0,54**) **1173** (**4 ; 0,23**) **1241** (**2 ; 0,21**) **1268** (**3 ; 0,19**) **1296** (**2 ; 0,27**) 1329 (0) **1454*** (**00 ; 0,95**) **1622*** (**5 ; 0,45**) **2835*** (**00 ; 0,36**) 2944* (00 ; 0,35) 3011 (0 ; 0,46) **3069** (**2,5 ; 0,49**) ($\nu_{CH\ ar}$).

---

78. *p.méthoxyphénol.* — I.R. [**733**] ($\nu_{d'}$) 756 789 [**821**] (ν_{11}) [**824**] (ν_{10a}) **931** (ν_5) **1013** (ν_{18a}) [**1042**]* ($r''_{(CH_3)}$) **1096** (ν_{15}) 1120 1163 [**1169**] (ν_{9a}) [**1179**]* ($\delta_{OH\ libre}$) **1205*** ($\delta_{OH\ ass}$) [**1233**] (ν_e) **1257** ($\nu_{e'}$) **1296** (ν_3 ; ν_{O-CH_3}) 1334 [**1436**]* (**79**) ($\delta_{s(CH_3)}$) **1454*** (**42**) ($\delta'_{s(CH_3)}$) [**1465**]* (**89**) ($\delta_{a(CH_3)}$) [**1510**] (**1079**) (ν_{19a}) 1665 1704 1799 1842 1875 1893 1985 2027 2075 2169 2329 2417 2488 2529 2596 2766 **2829*** (**48**) ($\nu_{s(CH_3)}$) 2898*(25) ($\delta_{a(CH_3)} + \delta_{s(CH_3)}$) 2907* (36) ($\delta_{a(CH_3)} + \delta'_{s(CH_3)}$) **2933*** (**40**) ($\nu_{a(CH_3)}$) 2947* (45) (2 $\delta'_{s(CH_3)}$) **2997*** (**33**) ($\nu'_{s(CH_3)}$) **3019** (**21**) ($\nu_{CH\ ar}$; 2 ν_{19a}) **3042** (**13**) ($\nu_{CH\ ar}$) **3068** (**8**) ($\nu_{CH\ ar}$) 3111 ($\nu_{19a} + \nu_{8b}$) 3128 ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) **3462*** ($\nu_{OH\ ass}$) [**3612**]* ($\nu_{OH\ libre}$).

R. [48, 107]. 251 (0) 377 (4 ; 0,68) 393 (2) **437** (**2 ; 0,58**) (ν_c) 532 (0) **642** (**8 ; 0,85**) (ν_{6b}) **708** (**4 ; 0,82**) (ν_4) 798 (1) **832** (**10 ; 0,10**) (ν_d) 850 (10 ; 0,10) **1040*** (**0,5**) **1166** (**6 ; 0,27**) **1182*** (**6**) **1262** (**5 ; 0,18**) **1296** (**7 ; 0,32**) **1450*** (**0,5 ; 0,94**) **1597** (**5**) (ν_{8b}) **1618** (**7 ; 0,68**) (ν_{8a}) **2837*** (**2 ; 0,25**) 2948* (0) **3009*** (**0 ; 0,54**) **3067** (**3 ; 0,43**) ($\nu_{CH\ ar}$).

---

79. *Chlorure de p.méthoxybenzoyle.* — I.R. 454 **502** (ν_{16b}) 528 546 [**613**] ($\nu_{d'}$) [**647**] (ν_{6b}) **697** (ν_4) 734 [**782**] (ν_d) 795 809 **829** (ν_{10a}) [**840**] (ν_{11}) [**876**]* (ν_{C-Cl}) 918 **947** (ν_5) **968** (ν_{17a}) 1009 [**1033**]* (**174**) ($r''_{(CH_3)}$) 1084 **1116** (ν_{15}) 1148 [**1165**] (ν_{9a}) [**1180**]* (**59**) ($r_{\perp(CH_3)}$) [**1208**] (ν_e) 1222 [**1265**] (**368**) ($\nu_{e'}$) [**1306**]* (**63**) ($\nu_{O\ CH_3}$) [**1311**] (**71**) (ν_3) [1323] (68) [1327] (61) 1342 (12) 1362 (5) 1378 (6) [**1421**] (**50**) (ν_{19b}) [**1442**]* (**56**) ($\delta_{s(CH_3)}$) [**1458**]* (**50**) ($\delta'_{s(CH_3)}$) [**1463**]* (**68**) ($\delta_{a(CH_3)}$) [**1507**] (**208**) (ν_{19a}) [**1578**] (**174**) (ν_{8b}) [**1602**] (**450**) (ν_{8a}) 1650 ($\nu_{11} + \nu_{10a}$) 1684 [1742]* (2 ν_{C-Cl}) [**1773**]* ($\nu_{C=O}$) 1895 1915 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1931 1951 2014 2044 2088 2124 2141 2182 2372 2418 2480 2527 2585 2638 2716 2744 2766 2810 **2842*** (**38**) ($\nu_{s(CH_3)}$) 2900* (18) ($\delta_{a(CH_3)} + \delta'_{s(CH_3)}$) 2910* (19) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) 2934* (34) (2 $\delta'_{s(CH_3)}$) 2948 **2964*** (**34**) ($\nu_{a(CH_3)}$) **3010*** (**21**) ($\nu'_{s(CH_3)}$) $\simeq$ **3037** ($\nu_{CH\ ar}$) **3080** (**8**) ($\nu_{CH\ ar}$; $\nu_{19a} + \nu_{8b}$) 3104 ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3117 3153 (2 ν_{8b}) 3182 ($\nu_{8a} + \nu_{8b}$) 3199 (2 ν_{8a}).

R. [64]. 148 (6) 232 (3) **286 (5)** (ν_c) **403 (4)** (ν_{16a}) **448* (4)** ($\gamma_{C=O}$) 463 (3) **499 (1)** **607 (8)** **646 (5)** 729 (3) **778 (7)** **873* (3)** 1002 (3) **1022 (0,5)** (ν_{18a}) 1059 (0,5) 1104 (3) **1160 (15)** **1211 (8)** **1262 (5)** **1316 (5)** **1422 (2)** **1460* (2)** **1501 (2)** **1570 (8)** **1596 (20)** 1731* (10) **1764* (10)** **2844* (2)** 2938* (0) **3083 (3)** ($\nu_{CH\ ar}$).

---

80. *p.anisaldéhyde.* — I.R. **695** (ν_4) 714 758 766 808 [**828**] (ν_{11}) [**833**] (ν_{10a}) [**855**] (ν_d) **941** (ν_5) **964** (ν_{17a}) **1003** (ν_{18a}) [**1034**]* ($r''_{(CH_3)}$) **1106** (ν_{15}) [**1158**] (ν_{9a}) **1180*** ($r_{\perp(CH_3)}$) [**1211**] (ν_e) 1229 1248 [**1256**] ($\nu_{e'}$) **1300** (ν_3) [**1313**]* (ν_{O-CH_3}) 1358 **1390*** **(36)** ($\delta_{CH\ ald}$) [**1425**] **(51)** (ν_{19b}) [1429] (53) **1442* (46)** ($\delta_{s(CH_3)}$) [**1459**]* **(69)** ($\delta'_{s(CH_3)}$) [**1463**]* **(64)** ($\delta_{a(CH_3)}$) [**1510**] (ν_{19a}) [**1580**] (ν_{8b}) [**1599**] (ν_{8a}) 1687 [**1701**]* ($\nu_{C=O}$) 1769 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1798 ($\nu_{10a} + \nu_{17a}$) 1866 1902 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1934 1971 2018 2055 2095 2163 2217 2270 2317 2361 2423 2457 2516 2574 2637 2687 $\simeq$ 2720 [2733]* ($2\ \delta_{CH\ ald}$) 2799 [**2821**]* ($\nu_{CH\ ald}$) [**2838**]* **(74)** ($\nu_{s(CH_3)}$) 2902* (29) ($\delta_{a(CH_3)} + \delta'_{s(CH_3)}$) 2910* (31) ($2\ \delta_{a(CH_3)}$) 2933* (46) ($2\ \delta'_{s(CH_3)}$) [**2960**]* **(51)** ($\nu_{a(CH_3)}$) **3006* (38)** ($\nu'_{s(CH_3)}$) **3031** ($\nu_{CH\ ar}$) **3073 (13)** ($\nu_{CH\ ar}$) 3093 ($\nu_{19a} + \nu_{8b}$) 3111 ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3153 ($2\ \nu_{8b}$) 3178 ($\nu_{8b} + \nu_{8a}$) 3195 ($2\ \nu_{8a}$) 3282 3296 3377* ($2\ \nu_{C=O}$).

R. [64]. 191 (3) 275 (2) 332 (1) **369 (2)** (ν_c) 384 (1) **508 (1)** (ν_{16b}) 599 (3) **638 (4)** (ν_{6b}) 712 (2) 761 (2) **837 (4)** **854 (3)** **944 (0)** **1011 (1)** **1157 (10)** **1211 (5)** **1258 (3)** **1318* (3)** **1387* (0,5)** **1424 (3)** **1460* (0)** **1506 (00)** **1576 (6)** **1598 (12)** **1684*** $\pm$ **15,5 (8)** **3072 (0)** ($\nu_{CH\ ar}$).

---

81. *p.diacétoxybenzène.* — I.R. *disque KBr.* **516** (ν_{16b}) [**524**] ($\nu_{d'}$) 594 **611** (ν_{6b}) **759*** (δ_{OCO}) 766 827 **847** (ν_{10a}) [**852**] (ν_{11}) 888 [923] 937 **973*** ($\nu_{s(COC)}$) [**1013**] (ν_{18a}) [1016] 1042 1095 **1102** (ν_{15}) **1124*** ($\nu_{a(COC)}$) 1147 [**1174**] (ν_{9a}) [**1214**]* (r_{CH_3}) 1239 1252 **1286** (ν_e) 1349 [**1379**] (ν_{19b}) 1416 1429 **1460*** ($\delta_{a(CH_3)}$) [**1501**] (ν_{19a}) 1516 **1594** (ν_{8a}) 1634 [**1720**]* ($\nu_{C=O}$) 1749 [1761] 1820 1845 1916 1968 2005 2366 3002 **3041** ($\nu_{CH\ ar}$) **3074** ($\nu_{CH\ ar}$) 3113 3395 3443 3493.

---

82. *p.aminobenzoate de méthyle.* — I.R. *solution.* **695** (ν_4) 720 [**767**]* (δ_{OCO}) [**842**] (ν_{11}) **951** (ν_5) **972*** ($\nu_{s(COC)}$) **1013** (ν_{18a}) **1059*** ($r_{(NH_2)}$) [**1106**] (ν_{15}) **1125*** ($\nu_{a(COC)}$) [**1172**] (ν_{9a}) **1190*** (r_{CH_3}) 1224 1241 [**1275**] (ν_e) **1295** (ν_3) 1307 1335 1364 1372 [**1436**]* **(200)** ($\delta_{s(CH_3)}$) **1460* (30)** ($\delta_{a(CH3)}$) [**1517**] (ν_{19a}) **1580** (ν_{8b}) [**1603**] (ν_{8a}) [**1619**]* ($\delta_{s(NH_2)}$) 1689 [**1715**]* **(860)** ($\nu_{C=O}$) 1772 1899 1910 2077 2118 2371 2552 2590 2652 2840* (17) ($2\ \delta_{s(CH_3)}$) 2885* (8) ($\delta_{a(CH_3)} + \delta_{s(CH_3)}$) 2901* (15) ($2\ \delta_{a(CH_3)}$) [**2947**]* **(64)** ($\nu_{s(CH_3)}$) **2990* (30)** ($\nu_{a(CH_3)}$) **3016* (30)** ($\nu'_{s(CH_3)}$) **3038 (26,5)** ($\nu_{CH\ ar}$) **3066 (11,5)** ($\nu_{CH\ ar}$) 3096 (7) ($\nu_{19a} + \nu_{8b}$) 3125 (7) ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3155 ($2\ \nu_{8b}$) 3213* ($2\ \nu_{8a}$; $2\ \delta_{s(NH_2)}$) [**3410**]* ($\nu_{s(NH_2)}$) [**3501**]* ($\nu_{a(NH_2)}$).

Disque KBr. 465 **496** (ν_{16b}) 509 **621** ($\nu_{d'}$) **637** (ν_{6b}).

R. [66]. **806 (0,5)** (ν_d) **852 (5)** (ν_{10a}) **1119* (0)** **1168 (3)** **1187* (4)** **1286 (6)** ($\nu_{e'}$) 1315 (2) 1382 (0) **1408 (0)** (ν_{19b}) **1442* (1)** **1473* (0)** **1519 (0)** **1568 (2)** **1598 (10)** **1665* (5)**.

83. *p.hydrobenzoate de méthyle.* — I.R. *solution.* **693** (ν_4) **768*** (δ_{OCO}) **1014** (ν_{18a}) 1095 **1108** (ν_{15}) **1163** (ν_{9a}) **1172*** ($\delta_{OH\ libre}$) **1188*** (r_{CH_3}) **1266** (ν_e) **1275** ($\nu_{e'}$) **1306** (ν_3) 1336 **1435*** ($\delta_{s(CH_3)}$) 1696 [**1721**]* (**950**) ($\nu_{C=O}$) 2841* (20) (2 $\delta_{s(CH_3)}$) 2882* (10) ($\delta_{a(CH_3)}$) + $\delta_{s(CH_3)}$) 2900* (14) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) [**2947**]* (**66**) ($\nu_{s(CH_3)}$) **2991*** (**31**) ($\nu_{a(CH_3)}$) **3012*** (**24**) ($\nu'_{s(CH_3)}$) **3035** ($\nu_{CH\ ar}$) **3071** (**13**) ($\nu_{CH\ ar}$) **3434*** ($\nu_{OH\ ass}$) [**3599**]* ($\nu_{OH\ libre}$).

Disque KBr. 421 426 497 **511** (ν_{16b}) **618** ($\nu_{d'}$) **637** (ν_{6b}) 667 **698** 701 [**772**]* 797 **803** (ν_d) 829 [**849**] (ν_{11}) **856** (ν_{10a}) **955** (ν_5) **1007** **1105** **1117*** ($\nu_{a(COC)}$) 1123 [**1162**] 1169 **1193*** [**1234**] (ν_e) [**1280**] **1296** [1314] 1360 **1383** (ν_{19b}) [**1434**]* **1454*** ($\delta_{a(CH_3)}$) [**1513**] (ν_{19a}) [**1586**] (ν_{8b}) [**1605**] (ν_{8a}) 1629 [**1679**]* 1733 1781 1916 2017 2131 2410 2456 2510 2552 2585 2682 ≃ 2730 2810 2849* ≃ 2895* [**2963**]* **3033** **3077** 3194 (ν_{8b} + ν_{8a}) 3305.

R. [66]. **314** (**0,5**) (ν_c) 346 (0,5) **503** (**0**) **636** (**1**) **857** (**10**) **960** (**0**) **1118*** (**2**) **1162** (**8**) **1231** (**1**) **1280** (**14**) 1312 (2) **1380** (**0**) **1435*** (**2**) **1453*** (**1**) **1509** (**2**) **1586** (**9**) **1608** (**8**) **1682*** (**8**) 2756 (00) 2843* (0) **2959*** (**9**) **3027** (**1**) ($\nu_{CH\ ar}$) **3075** (**10**) ($\nu_{CH\ ar}$) 3191 (0,5) **3286*** ± **25** (**3**) ($\nu_{OH\ ass}$).

---

84. *p.hydroxybenzoate de méthyle sodique.* — I.R. *disque KBr.* 451 468 506 **510** (ν_{16b}) 518 523 **628** ($\nu_{d'}$) **641** (ν_{6b}) 667 704 707 [**775**]* (δ_{OCO}) [**810**] (ν_d) [**857**] (ν_{11} ; ν_{10a}) **970*** ($\nu_{s(COC)}$) 980 **1103** (ν_{15}) **1125*** ($\nu_{a(COC)}$) 1138 **1164** (ν_{9a}) [1172] **1196*** ≃ [**1270**] (ν_e) **1292** (ν_3) 1317 1375 1396 [**1436**]* ($\delta_{s(CH_3)}$) [**1497**] (ν_{19a}) 1520 **1575** (ν_{8b}) **1590** (ν_{8a}) 1687.

---

85. *p.diacétylbenzène.* — I.R. **500** (ν_{16b}) 530 **583*** (γ_{C-O}) [602] **644** (ν_{6b}) [**823**] (ν_{11}) **833** (ν_{10a}) 852 [**948**] (ν_5) [**956**]* ($r''_{(CH_3)}$) **975** (ν_{17a}) [**1015**] (ν_{18a}) **1076*** ($r_{\perp(CH_3)}$) **1083** (ν_{15}) 1113 **1182** (ν_{9a}) **1236** (ν_e) [**1257**] ($\nu_{e'}$) [**1307**] (**95**) (ν_3) [**1354**]* (**194**) ($\delta_{s(CH_3)}$) [**1397**] (**95**) (ν_{19b}) [1408] (83) [**1426**]* (**63**) ($\delta_{a(CH_3)}$) [**1500**] (**55**) (ν_{19a}) 1653 (ν_{11} + ν_{10a}) [**1692**]* (**1010**) ($\nu_{C=O}$) 1767 (ν_{11} + ν_5) 1796 (ν_{11} + ν_{17a}) 1815 1835 1905 (ν_5 + ν_{17a}) 1939 1969 2125 2208 2418 2441 2514 2565 2619 2647 2296* (2 $\delta_{s(CH_3)}$) 2764* ($\delta_{a(CH_3)}$ + $\delta_{s(CH_3)}$) 2802 2842* (2) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) 2855 2866 2905 **2924*** (**6**) ($\nu_{s(CH_3)}$) **2967*** (**11**) ($\nu_{a(CH_3)}$) **3009*** (**17**) ($\nu'_{s(CH_3)}$) **3048** ($\nu_{CH\ ar}$) **3059** (**9**) ($\nu_{CH\ ar}$) **3091** (**8**) ($\nu_{CH\ ar}$) 3118 (4).

---

86. *p.aminoacétophénone.* — I.R. *solution.* 811 [**829**] (ν_{11}) [**952**]* ($r''_{(CH_3)}$) **1018** (ν_{18a}) **1072*** ($r_{\perp(CH_3)}$) 1127 [**1174**] (ν_{9a}) 1216 1239 [**1270**] (ν_e) **1295** (ν_3) 1307 1345 [**1356**]* (**260**) ($\delta_{s(CH_3)}$) **1412** (ν_{19b}) [**1435**]* (**88**) ($\delta_{a(CH_3)}$) [**1599**] (ν_{8a}) [**1618**]* ($\delta_{s(NH_2)}$) [**1676**]* (**520**) ($\nu_{C=O}$) 1724 1902 2657 2773* ($\delta_{a(CH_3)}$ + $\delta_{s(CH_3)}$) 2850* (4) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) 2868 2897 **2920*** (**10**) ($\nu_{s(CH_3)}$) **2963*** (**12**) ($\nu_{a(CH_3)}$) **3004*** (**22**) ($\nu'_{s(CH_3)}$) **3037** (**22**) ($\nu_{CH\ ar}$) **3060** (**12**) ($\nu_{CH\ ar}$) 3090 3117 (ν_{19a} + ν_{8a}) 3144 (2 ν_{8b}) 3208* (2 $\delta_{s(NH_2)}$) [**3410**]* ($\nu_{s(NH_2)}$) [**3503**]* ($\nu_{a(NH_2)}$).

Disque KBr. 479 **503** (ν_{16b}) [**567**] ($\nu_{d'}$) [**598**]* ($\gamma_{C=O}$) **695** (ν_4) [**821**] **824** (ν_d) 837 [**850**] (ν_{10a}) 875 [**960**]* **970** (ν_{17a}) **1025** **1071*** 1132 ≃ **1182** 1232 [**1277**] **1304** [**1360**]* [**1437**]* [**1512**] (ν_{19a}) [**1561**] (ν_{8b}) ≃ [**1585**] ≃ [**1647**]*.

R. [65]. 482 (2) **568 (2)** **633 (1)** (ν_{6b}) **692 (2)** **824 (3)** **846 (6)** 893 (00) **961*** **(4)** **1069* (8)** **1173 (7)** **1275 (6)** **1301 (0,5)** **1448* (0)** **1512 (0)** **1563 (7)** **1591 (10)** **1645* (5)**.

---

87. *p.dicyanobenzène.* — I.R. *solution.* **841** (ν_{11}) **1021** (ν_{18a}) 1273 (2 ν_{6b}) 1394 **1407** (ν_{19b}) 1676 1924 (ν_5 + ν_{17a}) **2235*** (ν_{CN}).

Disque KBr. 533 [**562**]* (δ_{CN}) **639** (ν_{6b}) [**844**] 902 **977** (ν_{17a}) **1026** **1123** (ν_{15}) **1200** (ν_e) 1276 **1295** (ν_3) 1328 1384 **1401** 1415 [**1505**] (ν_{19a}) 1530 1634 1688 1811 1939 2181 [**2230**]* 2366 2433 2514 2820 2998 (2 ν_{19a}) **3052** ($\nu_{CH\ ar}$) **3097** ($\nu_{CH\ ar}$; ν_{19a} + ν_{8b}) 3122 (ν_{19a} + ν_{8a}).

---

88. *p.aminobenzonitrile.* — I.R. *solution.* **693** (ν_4) 766 **826** (ν_{11}) **938** (ν_5) **1129** (ν_{15}) [**1172**] (ν_{9a}) **1195** (ν_e) 1206 [**1307**] ($\nu_{e'}$; ν_3) 1888 (ν_5 + ν_{17a}) [**2222**]* (ν_{CN}) 2591 2620 2636 2896 **3042** ($\nu_{CH\ ar}$) **3064** ($\nu_{CH\ ar}$) 3093 3122 (ν_{19a} + ν_{8a}) 3205 (2 ν_{8a}) 3218* (2 $\delta_{s(NH_2)}$) 3388 [**3413**]* ($\nu_{s(NH_2)}$) [**3502**]* ($\nu_{a(NH_2)}$).

Disque KBr. **484** (ν_{16b}) [**548**]* (δ_{CN}) **696** 719 [**832**] [**838**] (ν_d) **946** **968** (ν_{17a}) 1008 **1137** [**1176**] **1204** 1214 1239 1302 [**1318**] 1334 1374 1383 **1441** (ν_{19b}) [**1513**] (ν_{19a}) [**1602**] (ν_{8a}) [**1622**]* ($\delta_{s(NH_2)}$) 1891 1912 1931 2015 2162 [**2209**]* 2593 2628 2662 2762 2876 **3055** ($\nu_{CH\ ar}$) **3068** ($\nu_{CH\ ar}$) 3093 3212* 3236 [**3369**]*.

---

89. *p.hydroxybenzonitrile.* — I.R. *solution.* **837** (ν_{11} ; ν_d) **1166** (ν_{9a}) **1272** ($\nu_{e'}$) 1326 1331 1348 1428 **1434** (ν_{19b}) 1742 1893 [**2227**]* (ν_{CN}) 2443 **3043** ($\nu_{CH\ ar}$) **3080** ($\nu_{CH\ ar}$) 3125 (ν_{19a} + ν_{8a}) 3296 3380 [**3595**]* ($\nu_{OH\ libre}$) [3631].

Disque KBr. **421** (ν_{16a}) 427 438 **483** (ν_{16b}) [**548**]* (δ_{CN}) 668 [**702**] (ν_4) 716 820 [**836**] [**840**] **947** (ν_5) **967** (ν_{17a}) 974 1106 **1123** (ν_{15}) [**1166**] **1192** (ν_e) 1208 [**1223**]* ($\delta_{OH\ ass}$) [**1230**]* ($\nu_{e\ ass}$) 1249 [**1284**] **1324** (ν_3) 1349 1363 1375 1380 **1439** 1448 1495 [**1531**] (ν_{19a}) [**1586**] (ν_{8b}) 1602 [**1612**] (ν_{8a}) 1658 1679 1714 1778 (ν_{11} + ν_5) 1798 (ν_{11} + ν_{17a}) 1902 (ν_5 + ν_{17a}) 1920 2005 2022 2121 2178 [**2231**]* (ν_{CN}) 2441 2510 2570 2664 2728 2806 2887 2939 2956 3029 (ν_{19b} + ν_{8a}) **3078** ($\nu_{CH\ ar}$) 3176 (2 ν_{8b}) 3196 (ν_{8b} + ν_{8a}) 3282.

---

90. *p.aminophénol.* — I.R. *disque KBr.* 473 491 [514] [**525**] (ν_{16b}) **647** (ν_{6b}) **707** (ν_4) [**752**] ($\nu_{d'}$) 816 **828** (ν_{11}) **848** (ν_d) **922** (ν_5) **949** (ν_{17a}) [969] **1010** (ν_{18a}) [1092] **1117** (ν_{15}) 1150 **1169** (ν_{9a}) **1212*** ($\delta_{OH\ ass}$) [**1235**]* ($\nu_{e\ ass}$) [**1252**] (ν_e) **1315** (ν_3) **1340*** ($\delta_{OH\ ass}$) [**1386**] (ν_{19b}) [1476] [**1510**] (ν_{19a}) **1596** (ν_{8b}) [**1613**] (ν_{8a} ; $\delta_{s(NH_2)}$) 1861 (ν_5 + ν_{17a}) 1988.

R. [107]. 467 (00) 607 (00) **648 (0,5)** **704 (0)** **746 (0)** **850 (5)** 908 (0) 975 (1) **1025 (0,5)** **1170 (1)** **1263 (4)** 1361 (0) **1620* (3)** **3059 (3)** ($\nu_{CH\ ar}$) 3279 (0,5) **3330* (0)** ($\nu_{OH\ ass}$).

---

91. *p.aminobenzoate d'éthyle.* — I.R. [**694**] (ν_4) 724 742 [**768**]* (δ_{OCO}) **810** (ν_d) [**841**] (ν_{11}) 915 **951** (ν_5) **965*** ($\nu_{s(COC)}$) [**1021**] (ν_{18a}) [1030] **1058*** ($r_{(NH_2)}$) [**1105**] (ν_{15}) **1121*** ($\nu_{a(COC)}$) [**1171**] (ν_{9a}) 1227 [**1271**] (ν_e) **1295** (ν_3) 1307 1330 [**1366**]* ($\delta_{s(CH_3)}$) **1390** (ν_{19b}) [**1441**]* ($\delta'_{s(CH_3)}$) [**1463**]* ($\delta_{a(CH_3)}$) **1477*** ($\delta_{s(CH_2)}$) [**1516**] (ν_{19a}) [**1580**] (ν_{8b}) [**1603**] (ν_{8a}) [**1619**]* ($\delta_{s(NH_2)}$) 1672 [**1712**]* ($\nu_{C=O}$) 1912 2130 2648 2873* (16) (2 $\delta'_{s(CH_3)}$) **2903* (28)** ($\nu_{s(CH_2)}$; 2 $\delta_{a(CH_3)}$) **2933* (32)** ($\nu_{s(CH_3)}$) **2959* (37)** ($\nu_{a(CH_2)}$) [**2980**]* **(79)** ($\nu'_{s(CH_3)}$) 3015 **3040 (22)** ($\nu_{CH\ ar}$) **3068 (13)** ($\nu_{CH\ ar}$) 3099 (ν_{19a} + ν_{8b}) 3120 (ν_{19a} + ν_{8a}) 3155 (2 ν_{8b}) 3214* (2 ν_{8a} ; 2 $\delta_{s(NH_2)}$) 3383 [**3409**]* ($\nu_{s(NH_2)}$) [**3499**]* ($\nu_{a(NH_2)}$).

R. [80]. **298 (1)** (ν_c) **404 (0,5)** (ν_{16a}) **501 (1)** (ν_{16b}) 586 (0,5) **609 (2)** ($\nu_{d'}$) **634 (3)** (ν_{6b}) **760* (2)** **818 (3)** **853 (10)** (ν_{10a}) **1104 (3)** **1164 (10)** **1270 (12)** 1307 (4) **1364* (3)** **1388 (1)** **1441* (2)** **1512 (3)** **1571 (2)** **1599 (15)** **1690*** ± **10 (9)** **2971* (00)** **3078 (0)** ($\nu_{CH\ ar}$) 3346 (0) 3369 (0,5).

---

92. *α.chloro p.aminoacétophénone.* — I.R. *solution.* 3210* (2 $\delta_{s(NH_2)}$) **3413*** ($\nu_{s(NH_2)}$) **3504*** ($\nu_{a(NH_2)}$).

Disque KBr. 464 **497** (ν_{16b}) **561** ($\nu_{d'}$) **596*** ($\gamma_{C=O}$) **635** (ν_{6b}) **721*** (CH_2) 754 771 [787] 806 [**825**] (ν_{11}) **835** (ν_d) **846** (ν_{10a}) 919 **945** (ν_5) **972** (ν_{17a}) 995 1010 **1016** (ν_{18a}) **1078*** ($r_{(NH_2)}$) 1134 1148 **1172** (ν_{9a}) 1180 [1192] [1227] **1279** (ν_e) **1306** (ν_3) [1334] 1346 **1395** (ν_{19b}) **1443*** ($\delta_{s(CH_2)}$) **1519** (ν_{19a}) [**1561**] (ν_{8b}) [**1600**] (ν_{8a}) **1614*** ($\delta_{s(NH_2)}$) [**1657**]* ($\nu_{C=O}$) [**1667**]* ($\nu_{C=O}$) 2672 **2851*** ($\nu_{s(CH_2)}$) **2919*** ($\nu_{a(CH_2)}$) **2942*** ($\nu_{a(CH_2)}$) 2984 3017 **3048** ($\nu_{CH\ ar}$) 3230* 3316 [**3356**]* [**3454**]*.

---

93. *p.aminopropiophénone.* — I.R. *solution.* [798] **951** (ν_{17a}) **1014** (ν_{18a}) **1126** (ν_{15}) [**1174**] (ν_{9a}) [1230] **1276** (ν_e) **1296** (ν_3) 1320 1343 **1352*** ($\delta_{s(CH_2)}$?) **1375*** ($\delta_{s(CH_3)}$) **1417*** ($\delta_{s(CH_2)}$?) **1435*** ($\delta'_{s(CH_3)}$) [**1619**]* ($\delta_{s(NH_2)}$) [**1678**]* (ν_{C-O}) 2819 2876* (25) (2 $\delta'_{s(CH_3)}$) **2903* (37)** ($\nu_{s(CH_2)}$; 2 $\delta_{a(CH_3)}$) [**2935**]* **(54)** ($\nu_{s(CH_3)}$) [**2976**]* **(64)** ($\nu'_{s(CH_3)}$) 3010 (16) **3037 (24)** ($\nu_{CH\ ar}$) **3059 (15)** ($\nu_{CH\ ar}$) 3090 (6) (ν_{19a} + ν_{8b}) 3117 (5) (ν_{19a} + ν_{8a}) 3143 (4) (2 ν_{8b}) 3208* (10) (2 ν_{8a} ; 2 $\delta_{s(NH_2)}$) [**3411**]* ($\nu_{s(NH_2)}$) **3503*** ($\nu_{a(NH_2)}$).

Disque KBr. — **406** (ν_{16a}) 483 **498** (ν_{16b}) **567** ($\nu_{d'}$) **601*** ($\gamma_{C=O}$) **636** (ν_{6b}) 722 797 **810** (ν_{11}) **838** (ν_d) **941** (ν_5) **951** **1012** **1076*** ($r_{(NH_2)}$) **1135** [**1173**] [1185] 1218 [1241] **1307** 1324 1343 **1357*** **1374*** 1383 **1412*** **1440*** **1462*** ($\delta_{a(CH_3)}$) **1517** (ν_{19a}) [1550] [**1569**] (ν_{8b}) [**1593**] (ν_{8a}) **1624*** 1645 2880* **2901*** **2942*** **2978*** **3054** 3087 3114 3240 3312 [**3358**]* [**3445**]*.

94. *Acide p.arsanilique.* — I.R. *disque KBr.* [**409**] (**ν_{16a}**) [436] 453 [**517**] (**ν_{16b}**) 611 **635** (**ν_{6b}**) 711 [744] 797 826 [**841**] (**ν_{11}**) [**849**] (**ν_{10a}**) [863] [881] **959** (**ν_5**) **975** (**ν_{17a}**) **1018** (**ν_{18a}**) [**1096**] (**ν_{15}**) 1139 **1183** (**ν_{9a}**) [1223] [1233] **1288** (**ν_3**) 1326 1383 [**1413**] (**ν_{19b}**) 1473 ($\nu_5 + \nu_{16b}$) [**1502**] (**ν_{19a}**) [**1570**] (**ν_{8b}**) **1585** (**ν_{8a}**) 1596 **1616*** (**$\delta_{s(NH_2)}$**) 1629 1733 1818 2148 2916 **3030** (**$\nu_{CH\ ar}$**).

---

95. *p.hydroquinone.* — I.R. *disque KBr.* **411** (**ν_{16a}**) 463 478 489 [**519**] (**ν_{16b}**) 526 [615] **644** (**ν_{6b}**) 686 **701** (**ν_4**) [**759**] (**$\nu_{d'}$**) 766 808 [**827**] (**ν_{11}**) [**831**] (**ν_{10a}**) 852 890 **921** (**ν_5**) **940** (**ν_{17a}**) **1009** (**ν_{18a}**) [**1098**] (**ν_{15}**) 1119 **1166** (**ν_{9a}**) [**1192**]* (**$\delta_{OH\ libre}$**) [**1210**]* (**$\delta_{OH\ ass}$**) 1220 [**1244**]* (**$\nu_{e\ ass}$**) [**1259**]* (**ν_e**) **1318** (**ν_3**) 1333 [**1354**]* (**$\delta_{OH\ ass}$**) **1383** (**ν_{19b}**) [1473] [**1515**] (**ν_{19a}**) **1607** (**ν_{8b}**) 1624 1641 ($\nu_{11} + \nu_{10a}$) 1736 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1854 ($\nu_5 + \nu_{17a}$) 1865 2007 2459 2572 2713 2855 **3030** (**$\nu_{CH\ ar}$**).

R. [107]. 485 (0) **658 (3)** **710 (2)** **761 (0,5)** **836 (2)** **862 (8)** (**ν_d**) **941 (00)** 1043 (0,5) 1114 (0,5) **1169 (3)** **1216* (0,5)** **1257 (6)** (**$\nu_{e'}$**) **1380 (0)** **1616 (3)** (**ν_{8a}**) **3025 (1)** (**$\nu_{CH\ ar}$**) **3063 (8)** (**$\nu_{CH\ ar}$**).

---

96. *p.hydroxybenzaldéhyde.* — I.R. *solution.* 1097 **1155** (**ν_{9a}**) **1209** (**ν_e**) 1230 **1268** (**$\nu_{e'}$**) 1301 [**1701**]* (**$\nu_{C=O}$**) 2691 [2728]* (2 $\delta_{CH\ ald}$) [**2803**]* (**$\nu_{CH\ ald}$**) 2831 2850 2925 2957 2973 ($\nu_{19b} + \nu_{8b}$) 3017 (2 ν_{19a}) **3034** (**$\nu_{CH\ ar}$**) **3063** (**$\nu_{CH\ ar}$**) 3175 ($\nu_{8b} + \nu_{8a}$) 3196 ($2\nu_{8a}$) **3384*** (**$\nu_{OH\ ass}$**) [**3596**]* (**$\nu_{OH\ libre}$**).

Disque KBr. **413** (**ν_{16a}**) 418 [457] 464 [**507**] (**ν_{16b}**) [607] [**643**] (**ν_{6b}**) 711 [789] **824** (**ν_{11}**) [**836**] (**ν_{10a}**) [**861**] (**ν_d**) **947** (**ν_{17a}**) **1007** (**ν_{18a}**) [**1113**] (**ν_{15}**) $\simeq$ [**1160**] [**1216**]* (**$\delta_{OH\ ass}$**) [**1239**]* (**$\nu_{e\ ass}$**) **1264** [**1286**] (**ν_3**) 1315 **1330*** (**$\delta_{OH\ ass}$**) 1351 [**1387**]* (**$\delta_{CH\ ald}$**) **1412** (**ν_{19b}**) [1451] [1458] [**1517**] (**ν_{19a}**) [**1570**] (**ν_{8b}**) 1645 [**1663**]* 1776 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$) 1833 1903 2014 2071.

R. [64]. 209 (0) 332 (0,5) **405 (1)** 441 (0) **505 (00)** 598 (2) **637 (3)** 710 (0) 807 (00) **830 (1)** **857 (4)** **940 (00)** **1010 (00)** **1153 (9)** **1208 (4)** **1279 (3)** **1338* (0)** **1390* (2)** 1440 (3) **1573 (8)** **1596 (12)** (**ν_{8a}**).

---

97. *p.acétamidobenzaldéhyde.* — I.R. *solution.* 766 785 **1162** (**ν_{9a}**) **1215** (**ν_e**) 1239 1264 1275 **1307** (**ν_3**) 2733* (2 $\delta_{CH\ ald}$) 2783 2806 **2822*** (**$\nu_{CH\ ald}$**) 2849 2926 **3030** (**$\nu_{CH\ ar}$**) **3046** (**$\nu_{CH\ ar}$**) **3055** (**$\nu_{CH\ ar}$**).

Disque KBr. **411** (**ν_{16a}**) 465 [**510**] (**ν_{16b}**) 576 607 663 **683** (**ν_4**) 716 765 804 [**834**] (**ν_{11}**) 866 **961** (**ν_{17a}**) 971 1007 **1011** (**ν_{18a}**) 1018 1040 **1102** (**ν_{15}**) [**1167**] [**1215**] [1270] [**1304**] [1329] [1374] **1390*** (**$\delta_{CH\ ald}$**) **1415** (**ν_{19b}**) **1509** (**ν_{19a}**) [**1540**]* [**1598**] (**ν_{8a}**) 1644 [**1675**]* [**1690**]* (**$\nu_{C=O\ ald}$**) 1760 1791 1843 1920 2736* 2794 **2819*** 2831 2882 3018 (2 ν_{19a}) **3064** (**$\nu_{CH\ ar}$**) 3110 ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) [3124] [3197] (2 ν_{8a}) [**3266**]* [**3310**]* 3432.

98. *p.dideutériobenzène.* — I.R. 674 697 776 821 **[872] (ν_{11})** 907 923 958 996 1001 **[1031] (ν_{18a})** 1075 **1102 (ν_{15})** **1171 (ν_{9a})** 1228 1315 1331 **[1410] (ν_{19b})** 1450 **[1469] (ν_{19a})** 1719 1811 1827 1923 2196 **[2273] (ν_e)** 2317 2580 2847 2867 2928 2969 (7) ($\nu_{19b} + \nu_{8b}$) 2981 (8) ($\nu_{19b} + \nu_{8a}$) 3013 (13) 3024 (13) 3047 (13,5) ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) **3073 (45) ($\nu_{CH\ ar}$)** 3217 3277 3313.

R. [51]. 596,6 (*mF* ; 0,85) **600,9 (mF ; 0,85) (ν_{6b})** 634,1 (*m*) 736 (*mf* ; 0,8) **849,5 (m ; 0,83) (ν_{10a})** 908,5 (*mF* ; 0,83) 967 (*m*) **978 (F ; 0,41) (ν_d)** 991 (*mf*) **1173,4 (mF ; 0,87)** 1196 (*f*) 1267 (*f*) **1309 (mf) (ν_3)** 1543,4 (*mf*) **1569,3 (mF ; 0,80) (ν_{8b})** **1587,0 (F ; 0,83) (ν_{8a})** 2216,6 (*f*) **2280,0 (F ; 0,62) ($\nu_{e'}$)** 2378 (*f*) 2395,4 (*mf*) 2582,7 (*m*) 2628 (*mf*) 2870 (*mf*) 2895 (*f*) 2913 (*f*) 2935,4 (*m*) (2 ν_{19a}) **3042 (mF ; 0,50) ($\nu_{CH\ ar}$)** **3055 (m ; 0,50) ($\nu_{CH\ ar}$)** 3153,4 (*m*) ($\nu_{8a} + \nu_{8b}$) 3170,7 (*m*) (2 ν_{8a}).

---

99. *αα'.dichloro p.xylène.* — I.R. **[698]* ($\nu_{C\ Cl}$)** 750 **[766] ($\nu_{d'}$)** **827 (ν_{11})** 917 **955 (ν_{17a})** **1022 (ν_{18a})** **1106 (ν_{15})** **1181 (ν_{9a})** **1209 (ν_e)** 1233 [1263] (170) **1318 (5) (ν_3)** 1388 (3) **1418 (36) (ν_{19b})** 1437 (19) **1445* (31) ($\delta_{s(CH_2)}$)** [1514] (80) **[1520] (109) (ν_{19a})** **1576 (ν_{8b})** 1654 2825 (1,5) 2846 **2867* (7) ($\nu_{s(CH_2)}$)** **2956* (25) ($\nu_{a(CH_2)}$)** 2990 (8,5) ($\nu_{19b} + \nu_{8b}$) 3013 (12) ($\nu_{19b} + \nu_{8a}$) **3030 (14) ($\nu_{CH\ ar}$)** **3056 (12) ($\nu_{CH\ ar}$)** 3096 (3) ($\nu_{19a} + \nu_{8b}$) 3133 (2,5) ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$).

---

100. *αα'.dibromo p.xylène.* — I.R. 724 **[751] ($\nu_{d'}$)** 762 **826 (ν_{11})** 1009 **[1021] (ν_{18a})** 1069 **[1088] (ν_{15})** 1126 1143 **1182 (ν_{9a})** **[1196] (ν_e)** **[1222] ($\nu_{e'}$)** [1236] 1253 **[1421] (ν_{19b})** **[1441]* ($\delta_{s(CH_2)}$)** **[1515] (ν_{19a})** 1656 1793 1908 1971 2309 2419 2604 2641 2737 2836 (2) **2860* (5) ($\nu_{s(CH_2)}$)** **2967* (23) ($\nu_{a(CH_2)}$)** 3010 (12) ($\nu_{19b} + \nu_{8a}$) **3030 (17) ($\nu_{CH\ ar}$)** **3053 (14) ($\nu_{CH\ ar}$)** 3093 (4) ($\nu_{19a} + \nu_{8b}$) 3130 (4) ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$).

---

101. *p.diéthoxybenzène.* — I.R. 697 **724 (ν_4)** 731 748 757 786 **[814] (ν_d)** **[821] (ν_{11})** **832 (ν_{10a})** 901 **[927] (ν_5)** **1008 (ν_{18a})** [1053] 1090 1105 **[1116] (ν_{15})** 1154 **1170 (ν_{9a})** 1210 **[1230] (ν_e)** 1285 **1302 (ν_3)** 1368 **[1394]* ($\delta_{s(CH_3)}$)** **1425 (ν_{19b})** **1444* ($\delta'_{s(CH_3)}$)** **1458* ($\delta_{a(CH_3)}$)** **[1478]* ($\delta_{s(CH_2)}$)** **[1507] (ν_{19a})** 1521 **1582 (ν_{8b})** **1592 (ν_{8a})** 1724 1803 1829 1845 1882 1919 1932 1946 1973 2002 2055 2096 2127 2164 2272 2306 2325 2354 2466 2537 2593 2613 2720 2736 2770 2816 2852 [2868]* (93) (2 $\delta'_{s(CH_3)}$) [2877] (86) [2898]* (109) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) **[2924]* (111) ($\nu_{s(CH_2)}$)** **[2935]* (93) ($\nu_{s(CH_3)}$)** **[2978]* (179) ($\nu'_{s(CH_3)}$)** **3048 (26) ($\nu_{CH\ ar}$)** **3065 (16) ($\nu_{CH\ ar}$)** 3100 (8) ($\nu_{19a} + \nu_{8a}$) 3123.

---

102. *p.dithioanisole.* — I.R. 721 747 **[805] (ν_{11})** 818 **[954] (ν_5)** **[965] (ν_{17a} ; r_{CH_3})** **[1012] (ν_{18a})** **1088 (ν_e)** **[1107] (ν_{15})** 1119 **1185 (ν_{9a})** 1212 1259 **1318* (24) ($\delta_{s(CH_3)}$)** **1389 (38) (ν_{19b})** **[1427]* (56) ($\delta'_{s(CH_3)}$)** **[1438]* (104) ($\delta_{a(CH_3)}$)** **[1479] (213) (ν_{19a})** **1580 (ν_{8b})** **1618 (ν_{8a})** 1749 ($\nu_{11} + \nu_5$) 1770 ($\nu_{11} + \nu_{17a}$) 1859 1882 1939 2017 2116 2150 2285 2306 2378 2401 2517 2552 2573 2590 2684 2749 2797 (2) 2833*(12) (2 $\delta'_{s(CH_3)}$) 2858* (8) (2 $\delta_{a(CH_3)}$) **[2918]* (72) ($\nu_{s(CH_3)}$)** **2984* (28) ($\nu_{a(CH_3)}$)** **3012* (10) ($\nu'_{s(CH_3)}$)** **3072 (14) ($\nu_{CH\ ar}$)** 3155 (2 ν_{8b}).

BIBLIOGRAPHIE

1. A.C. Albrecht, *J. Mol. Spectroscopy*, **5**, 1960, 236.
2. A.C. Albrecht, *J. Mol. Spectroscopy*, **5**, 1960, 256.
3. C.R. Bailey, S.C. Carson, R.R. Gordon et C.K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1946, 288.
4. C.R. Bailey, C.K. Ingold, H.G. Poole et C.L. Wilson, *J. Chem. Soc.*, 1946, 222.
5. P. Barchewitz, *C.R. Acad. Sci.*, **237**, 1953, 237.
6. P.A. Bazhulin, S.A. Uholin, A.L. Liberman, S.S. Novikov et B.A. Kozanskii, *Izvest Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel Khim. Nauk*, 1950, 501.
7. J. Behringer, *Z. Elektrochem.*, **62**, 1958, 544.
8. L.J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen, London, 1954.
9. L.J. Bellamy, *J. Chem. Soc.*, 1955, 2818.
10. J. Bellanato et E.D. Schmid, *Anales Real Soc. Espan. Fis. Quim.*, **56 B**, 1960, 949.
11. J. Brandmuller, E.W. Schmid, H.W. Schrötter et G. Nonnenmacher, *Spectrochim. Acta*, **17**, 1961, 523.
12. S. Bratoz, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1955, 159.
13. S. Bratoz et S. Besnainou, *J. Chim. Phys.*, 1959, 555.
14. S. Brodersen et A. Langseth, *Mat. Fys. Skr. Dan. Vid. Selsk.*, **7**, 1959, 1.
15. A. Cabana, J.L. Patenaude, C. Sandorfy et P.M.V. Bavin, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1960, 1941.
16. S. Califano et B. Crawford Jr., *Spectrochim. Acta*, **16**, 1960, 889.
17. S. Califano et R. Moccia, *Gazz. Chim. Ital.*, **87**, 1957, 805.
18. N. Claverie, Thèse Troisième Cycle, Bordeaux, 1960.
19. A.R.H. Cole et H.W. Thompson, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 1950, 103.
20. J.C. Decius, *J. Chem. Phys.*, **16**, 1948, 1025.
21. A. Delay, *C.R. Acad. Sci.*, **219**, 1944, 238.
22. A.H. Delsemme, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1950, 1680.
23. A. Depaigne-Delay et J. Lecomte, *J. Phys. Rad.*, **7**, 1946, 38.
24. J. Deschamps, Thèse Bordeaux, 1956.
25. J.M. Dowling et A.G. Meister, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1954, 1042.
26. J.C. Evans, *Spectrochim. Acta*, **16**, 1960, 428.
27. J.C. Evans, *Spectrochim. Acta*, **16**, 1960, 1382.
28. E.E. Ferguson, R.L. Hudson, J.R. Nielsen et D.C. Smith, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1953, 1457.
29. E.E. Ferguson, R.L. Hudson, J.R. Nielsen et D.C. Smith, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1953, 1736.
30. E.E. Ferguson, L. Mikkelsen, J.R. Nielsen et D.C. Smith, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1953, 1731.
31. St.C. Flett, *J. Phys. Rad.*, **15**, 1954, 63.

32. M.T. Forel, Thèse Bordeaux, 1962.
33. M.T. Forel, N. Fuson et M.L. Josien, *J. Opt. Soc. Amer.*, **50**, 1960, 1228.
34. M.T. Forel, J.P. Leicknam et M.L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 1960, 1103.
35. J.J. Fox et A.E. Martin, *Proc. Roy. Soc.*, **A 175**, 1940, 208.
36. N. Fuson, C. Garrigou-Lagrange et M.L. Josien, *Spectrochim. Acta*, **16**, 1960, 106.
37. N. Fuson, M.L. Josien, J. Deschamps, C. Garrigou-Lagrange et M.T. Forel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, 93.
38. N. Fuson, M.L. Josien et E.M. Shelton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1954, 2526.
39. C. Garrigou-Lagrange, Thèse Troisième Cycle, Bordeaux, 1957.
40. C. Garrigou-Lagrange, N. Claverie, J.M. Lebas et M.L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 1961, 559.
41. C. Garrigou-Lagrange, J.M. Lebas et M.L. Josien, *Spectrochim. Acta*, **12**, 1958, 305.
42. G.K. Goldman, H. Lehman et C.N.R. Rao, *Can. J. Chem.*, **38**, 1960, 171.
43. J.H.S. Green, *J. Chem. Soc.*, 1961, 2236.
44. J.H.S. Green, *Spectrochim. Acta*, **17**, 1961, 607.
45. J.H.S. Green, W. Kynaston et A.S. Lindsey, *Spectrochim. Acta*, **17**, 1961, 486.
46. L.P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, Ed. Mc Graw Hill, New-York, 1940.
47. E. Herz, K.W.F. Kohlrausch et H. Seewann-Albert, *Monatsh. Chem.*, **76**, 1945, 112.
48. E. Herz, K.W.F. Kohlrausch et R. Vogel, *Monatsh. Chem.*, **76**, 1946, 200.
49. E. Herz et J. Wagner, *Monatsh. Chem.*, **76**, 1946, 93.
50. E. Herz et H. Wittek, *Monatsh. Chem.*, **74**, 1943, 271.
51. N. Herzfeld, J.W. Hobden, C.K. Ingold et H.G. Poole, *J. Chem. Soc.*, 1946, 272.
52. R.J. Jakobsen, *Wadd. Technical Report*, 60-204, Contract AF 33 (616), 6140, 1960.
53. R.N. Jones, W.F. Forbes et W.A. Mueller, *Can. J. Chem.*, **35**, 1957, 504.
54. R.N. Jones et C. Sandorfy, *Infrared and Raman Applications*, *in* « *Chemical Applications of Spectroscopy* », Interscience, New York, 1956.
55. R.N. Jones et E. Spinner, *Can. J. Chem.*, **36**, 1958, 1020.
56. M.L. Josien, *Cahiers de Physique*, **78**, 1957, 49.
57. M.L. Josien et C. Castinel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, 801.
58. M.L. Josien, C. Castinel et P. Saumagne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, 648.
59. M.L. Josien, P. Dizabo et P. Saumagne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, 423.
60. M.L. Josien et J.M. Lebas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, 53.
61. M.L. Josien et J.M. Lebas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, 57.
62. J. Kahane-Paillous, *J. Chim. Phys.*, **57**, 1960, 580.
63. Y. Kakiuti, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1956, 777.
64. L. Kahovec et K.W.F. Kohlrausch, *Z. Phys. Chem.*, **B 38**, 1937, 119.
65. L. Kahovec et J. Wagner, *Proc. Indian. Acad. Sci.*, **8**, 1938, 323.
66. L. Kahovec et J. Wagner, *Monatsh. Chem.*, **74**, 1943, 279.
67. A.R. Katritzky et N.A. Coats, *J. Chem. Soc.*, 1959, 2062.
68. A.R. Katritzky et R.A. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1959, 3674.
69. A.R. Katritzky et J.M. Lagowsky, *J. Chem. Soc.*, 1960, 2421.
70. A.R. Katritzky, A.M. Monro, J.A.T. Beard, D.P. Dearnaley et N.J. Earl, *J. Chem. Soc.*, 1958, 2182.
71. A.R. Katritzky et P. Simmons, *J. Chem. Soc.*, 1959, 2051.
72. A.R. Katritzky et P. Simmons, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **79**, 1960, 361.

73. K.W.F. Kohlrausch, *Phys. Z.*, **37**, 1936, 58.
74. K.W.F. Kohlrausch, *Monatsh. Chem.*, **76**, 1946, 231.
75. K.W.F. Kohlrausch et O. Paulsen, *Monatsh. Chem.*, **72**, 1939, 268.
76. K.W.F. Kohlrausch et A. Pongratz, *Monatsh. Chem.*, **63**, 1933, 427.
77. K.W.F. Kohlrausch et A. Pongratz, *Monatsh. Chem.*, **65**, 1935, 199.
78. K.W.F. Kohlrausch, A. Pongratz et W. Stockmair, *Monatsh Chem.*, **67**, 1935, 104.
79. K.W.F. Kohlrausch et G. Prinz Ypsilanti, *Monatsh. Chem.*, **66**, 1935, 285.
80. K.W.F. Kohlrausch et W. Stockmair, *Monatsh. Chem.*, **66**, 1935, 316.
81. K.W.F. Kohlrausch et H. Wittek, *Monatsh. Chem.*, **74**, 1941, 1.
82. R.D. Kross, V.A. Fassel et M. Margoshes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1956, 1332.
83. P.J. Krueger et H.W. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, **A 243**, 1957, 143.
84. A. Lafaix, Thèse Troisième Cycle, Bordeaux, 1960.
85. J.M. Lebas, Thèse Bordeaux, 1958.
86. J.M. Lebas, C. Garrigou-Lagrange et M.L. Josien, *Cah. Phys.*, **73**, 1956, 31.
87. J.M. Lebas, C. Garrigou-Lagrange et M.L. Josien, *Spectrochim. Acta*, 1959, 225.
88. J.M. Lebas et M.L. Josien, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, 62.
89. J. Lecomte, *J. Phys. Rad.*, **8**, 1937, 489.
90. J. Lecomte, *J. Phys. Rad.*, **9**, 1938, 13.
91. J. Lecomte, « Spectroscopie dans l'infrarouge », *Handbuch der Physik*, Band XXVI, Licht und Materie II, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1958.
92. H. Lenormant et P.L. Clément, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1946, 559.
93. R.C. Lord et D.H. Andrews, *J. Phys. Chem.*, **41**, 1934, 149.
94. R.C. Lord, A.L. Marston et F.A. Miller, *Spectrochim. Acta*, **9**, 1957, 113.
95. R.D. Mair et D.F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1949, 1236.
96. M.R. Mander et H.W. Thompson, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1957, 1402.
97. C. Manneback et J. Lecomte, *J. Phys. Rad.*, **13**, 1952, 428.
98. M. Margoshes et V.A. Fassel, *Spectrochim. Acta*, **7**, 1955, 14.
99. J.L. Mateos, R. Cetina, E. Olivera et S. Meza, *J. Org. Chem.*, **26**, 1961, 2494.
100. M.L. McMurry et V. Thornton, *Analyt. Chem.*, **24**, 1952, 318.
101. R. Mecke et G. Rossmy, *Z. Elektrochem.*, **59**, 1955, 866.
102. A.G. Moritz, *Spectrochim. Acta*, **17**, 1961, 365.
103. N.A. Narasimham, M.Z. El-Sabban et J.R. Nielsen, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1956, 420.
104. B. Nolin et R.N. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1953, 5626.
105. B. Nolin et R.N. Jones, *Can. J. Chem.*, **34**, 1956, 1392.
106. R.A. Nyquist et J.C. Evans, *Spectrochim. Acta*, **17**, 1961, 795.
107. O. Paulsen, *Monatsh. Chem.*, **72**, 1939, 244.
108. K.S. Pitzer et D.W. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 1943, 803.
109. T.R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1951, 263.
110. E.K. Plyler, H.C. Allen Jr. et E.D. Tidwell, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **58**, 1957, 255.
111. R.R. Randle et D.H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, 1952, 4153.
112. R.R. Randle et D.H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, 1955, 3497.
113. R.R. Randle et D.H. Whiffen, *Molecular Spectroscopy*, p. 111, Inst. of Petroleum, London, 1955.
114. R.R. Randle et D.H. Whiffen, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1956, 9.

115. C.N.R. Rao et R. Venkataraghavan, *Can. J. Chem.*, **39**, 1961, 1757.

116. A.W. Reitz et G. Prinz-Ypsilanti, *Monatsh. Chem.*, **66**, 1935, 299.

117. S. Saeki, *C.R. Acad. Sci.*, **249**, 1959, 2537.

118. S. Saeki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1960, 1021.

119. R.T. Sanderson, *Science*, **122**, 1955, 598.

120. J.R. Scherer et J. Overend, *Spectrochim. Acta*, **17**, 1961, 719.

121. E.W. Schmid, J. Brandmuller et G. Nonnenmacher, *Z. Elektrochem.*, **64**, 1960, 940.

122. E.D. Schmid, B. Stark et J. Bellanato, Congrès de Spectroscopie moléculaire, Fribourg i. Br., 1957 non publié.

123. D.W. Scott, J.P. Cullough, W.N. Hubbard, J.F. Mersserly, I.A. Hossenlopp, F.R. Fow et G. Waddington, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1956, 5463.

124. T. Shimanouchi, Y. Kakiuti et I. Gamo, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1956, 1245.

125. D.D. Shrewsbury, *Spectrochim. Acta*, **16**, 1960, 1294.

126. H. Sponer et J. Kirby-Smith, *J. Chem. Phys.*, **9**, 1941, 667.

127. D. Steele et D.H. Whiffen, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1960, 5.

128. C.V. Stephenson, W.C. Coburn Jr. et W.S. Wilcox, *Spectrochim. Acta*, **17**, 1961, 933.

129. A. Stojiljkovic et D.H. Whiffen, *Spectrochim. Acta*, **12**, 1958, 47.

130. A. Stojiljkovic et D.H. Whiffen, *Spectrochim. Acta*, **12**, 1958, 57.

131. R.W. Taft Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1957, 1045.

132. H.W. Thompson et R.B. Temple, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1432.

133. M. Tsuboi, *Spectrochim. Acta*, **16**, 1960, 505.

134. J. Turkevich, H.A. McKenzie, L. Friedman et R. Spurr, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1949, 4045.

135. G. Van Dyke Tiers, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1951, 1072.

136. G. Varsanyi, *Acta Chim. Hung.*, **13**, 1958, 347.

137. G. Varsanyi, *Acta Chim. Hung.*, **15**, 1958, 115.

138. G. Varsanyi, Congrès de Spectroscopie moléculaire, Bologne, 1959.

139. C. Vignalou, Résultats non publiés.

140. K.B. Whetsel, *Spectrochim. Acta*, **17**, 1961, 614.

141. D.H. Whiffen, *Spectrochim. Acta*, **7**, 1955, 253.

142. D.H. Whiffen et H.W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 1945, 268.

143. W.S. Wilcox, C.V. Stephenson et W.C. Coburn Jr., *Wadd Technical Report* 60-333. Contract AF 33 (616), 3855, 1960.

144. J.K. Wilmshurst, *J. Mol. Spectroscopy*, **1**, 1957, 201.

145. J.K. Wilmshurst, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1957, 1129.

146. E.B. Wilson Jr., *Phys. Rev.*, **45**, 1934, 706 ; **46**, 1934, 146.

147. E.B. Wilson Jr., J.C. Decius et P.C. Cross, *Molecular Vibrations. The theory of Infrared and Raman vibrational Spectra*, Mc Graw-Hill Book Company Inc., New York, Toronto, London, 1955.

148. H. Wittek, *Z. Phys. Chem.*, **B 52**, 1942, 315.

149. S. Yoshida, *Chem. and Pharm. Bull.*, **8**, 1960, 389.

150. C.W. Young, R.B. Duvall et N. Wright, *Analyt. chem.*, **23**, 1951, 709.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 7

PREMIÈRE PARTIE. — Théorie 11

DEUXIÈME PARTIE. — Résultats expérimentaux 15

TROISIÈME PARTIE. — Attributions 17

Chapitre premier. — *Bandes propres aux groupements substituants* 17

Substituants possédant des vibrateurs CH aliphatiques 17

Substituants ne possédant pas de vibrateur CH aliphatique 30

Chapitre II. — *Bandes propres au noyau aromatique* 37

Région 400 à 1600 cm^{-1} 37

Région 3000 à 3200 cm^{-1} 42

QUATRIÈME PARTIE. — Fréquences et intensités des absorptions en fonction des propriétés des molécules 51

Vibrations propres aux substituants 51

Vibrations propres au noyau aromatique 52

Relations entre vibrations propres aux substituants et vibrations propres au noyau aromatique 55

CONCLUSION 59

APPENDICE I. — Conditions expérimentales 61

APPENDICE II. — Résultats expérimentaux 63

BIBLIOGRAPHIE 97

Imprimerie SAMIE, 21-23, rue Teulère - Bordeaux - Dépôt légal n° 15.887 - 2e trimestre 1962

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« Étude des protons aromatiques par Résonance Magnétique Nucléaire »

Vu et approuvé,
BORDEAUX, le 15 mars 1962.
Le Doyen de la Faculté des Sciences :
G. BRUS.

Vu et permis d'imprimer,
BORDEAUX, le 21 mars 1962.
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux :
J. BABIN.